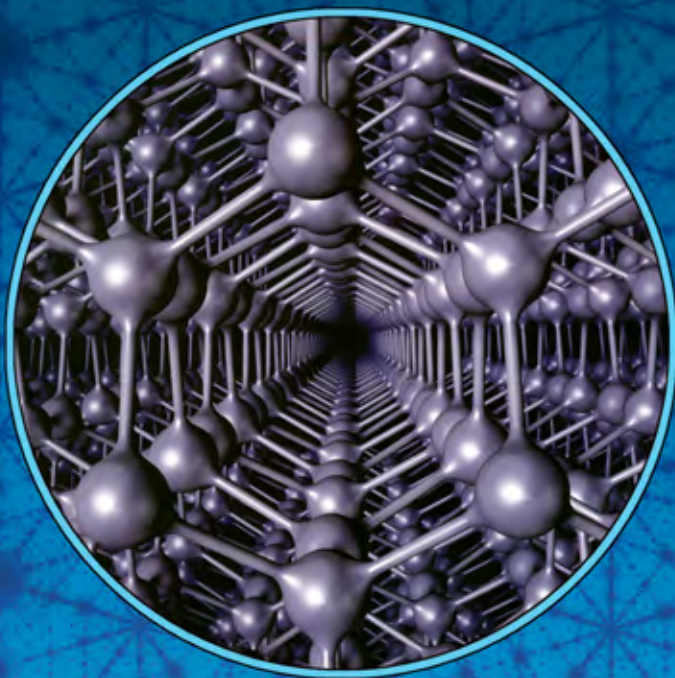


УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

Ю. А. Байков, В. М. Кузнецов

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ



ИЗДАТЕЛЬСТВО

БИНОМ

**Ю. А. Байков
В. М. Кузнецов**

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

3-е издание (электронное)

Допущено
Научно-методическим Советом
по физике Министерства образования и науки
Российской Федерации
в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по техническим направлениям
подготовки и специальностям



Москва
БИНОМ. Лаборатория знаний
2015

УДК 538.9
ББК 22.37
Б18

Серия основана в 2009 г.

Рецензенты:

заведующий кафедрой наноматериалов и нанотехнологии
РХТУ им. Д. И. Менделеева, доктор хим. наук, член-
корреспондент РАН Е. В. Юртов;

заведующий кафедрой общей физики НИУ МФТИ,
доктор физ.-мат. наук, профессор А. Д. Гладун

Байков Ю. А.

Б18 Физика конденсированного состояния [Электронный ресурс] : учебное пособие / Ю. А. Байков, В. М. Кузнецов. — 3-е изд. (эл.). — Электрон. текстовые дан. (1 файл pdf : 296 с.). — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. — (Учебник для высшей школы). — Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10".

ISBN 978-5-9963-2960-1

В учебном пособии помимо традиционно сложившихся разделов физики твердого тела отражены некоторые современные направления науки, такие как физика фотонных кристаллов, наномасштабная физика, фрактальные представления о структуре кристаллических тел. Теоретический материал каждой главы книги дополнен задачами с решениями.

Для студентов и аспирантов высших технических учебных заведений, а также преподавателей физики и других естественно-научных дисциплин в технических вузах.

УДК 538.9
ББК 22.37

Деривативное электронное издание на основе печатного аналога:
Физика конденсированного состояния : учебное пособие / Ю. А. Байков, В. М. Кузнецов. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. — 293 с. : ил. — (Учебник для высшей школы). — ISBN 978-5-9963-0290-1.

В соответствии со ст. 1299 и 1301 ГК РФ при устранении ограничений, установленных техническими средствами защиты авторских прав, правообладатель вправе требовать от нарушителя возмещения убытков или выплаты компенсации

ISBN 978-5-9963-2960-1

© БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011

Оглавление

Предисловие	7
Введение	9
Глава 1. Структура твердых тел. Элементы кристаллографии	13
1.1. Силы Ван-дер-Ваальса, их классификация	13
1.2. Ионная, ковалентная и металлическая связи в твердых телах.	16
1.3. Кристаллическая решетка. Решетки Бравэ и с базисом. Обозначения узлов, направлений и плоскостей в кристаллах (индексы Миллера)	25
1.4. Классификация тел по кристаллическим структурам.	29
1.5. Элементы симметрии в кристаллах, трансляционная симметрия, ячейка Вигнера–Зейтца. Явление полиморфизма. Классификация твердых тел по кристаллографической симметрии	32
1.6. Периодические функции для трансляционных векторов. Обратная решетка и ее свойства.	38
1.7. Несовершенства и дефекты кристаллической решетки	49
Задачи	51
Глава 2. Элементы физической статистики	56
2.1. Способы описания состояний макроскопической системы	56
2.2. Числа состояний для микрочастиц. Классическая и квантовая статистики, их особенности и условия применимости.	60
2.3. Невырожденные и вырожденные системы частиц. Критерий невырожденного идеального газа	64
2.4. Функции распределения вырожденных газов фермионов и бозонов.	66

2.5. Снятие вырождения. Невырожденный электронный газ . . .	73
2.6. Правила статистического усреднения	74
Задачи	76
Глава 3. Зонная теория твердых тел	80
3.1. Энергетические уровни свободных атомов. Обобществление электронов в кристаллах	80
3.2. Энергетический спектр электронов в кристалле. Зависимость энергии электронов от волнового вектора (закон дисперсии).	86
3.3. Энергия электронов в периодическом поле кристаллов . . .	90
3.4. Эффективная масса электрона	93
3.5. Заполнение энергетических зон электронами	97
Задачи	99
Глава 4. Элементарные возбуждения в твердых телах. Динамика кристаллической решетки	103
4.1. Условия возникновения элементарных возбуждений в твердых телах. Время жизни элементарных возбуждений	103
4.2. Импульс фонона. Неупругое рассеяние фотонов на акустических фононах	107
4.3. Колебания в решетке, состоящей из одинаковых атомов, в приближении Борна–Кармана (БК-приближение).	110
4.4. Динамика решетки с двумя атомами в примитивной ячейке в приближении Борна–Кармана	117
4.5. Нормальные колебания решетки кристалла	121
4.6. Спектр нормальных колебаний решетки кристалла	125
4.7. Функция распределения фононов по энергиям.	128
Задачи	132
Глава 5. Тепловые свойства твердых тел	135
5.1. Теплоемкость твердого тела. Области низких и высоких температур	135
5.2. Теплоемкость электронного газа. Анггармонические взаимодействия в кристаллах	139
5.3. Уравнение теплопроводности. Тепловое сопротивление решетки кристалла, его связь с процессами переброса. N - и U -процессы передачи импульса в кристаллической решетке	142

5.4. Теплопроводность диэлектриков в области высоких и низких температур	149
5.5. Теплопроводность металлов. Области высоких и низких температур	154
5.6. Тепловые свойства наночастиц в приближении Дебая ...	157
Задачи	160
Глава 6. Электрические свойства твердых тел	165
6.1. Равновесное состояние электронного газа. Дрейф электронов под влиянием внешнего электрического поля	165
6.2. Время релаксации и длина свободного пробега электронов.	167
6.3. Электропроводность невырожденного и вырожденного электронного газа. Связь тепловых и электрических свойств кристаллов. Закон Видемана–Франца–Лоренца ..	170
6.4. Зависимость подвижности носителей зарядов от температуры.	173
6.5. Электропроводность чистых металлов и металлических сплавов	179
6.6. Явление сверхпроводимости. Щели в энергетическом спектре сверхпроводника	183
6.7. Образование электронных пар Купера. Теория Бардина–Купера–Шриффера сверхпроводимости в металлах и сплавах (БКШ-теория)	189
6.8. Поведение сверхпроводника во внешнем электрическом и магнитном полях. Условия перехода от нормального к сверхпроводящему состоянию проводника	193
6.9. Разрушение сверхпроводимости внешним полем	197
Задачи	198
Глава 7. Магнитные свойства твердых тел	203
7.1. Магнитное поле в магнетиках.	203
7.2. Магнитные свойства атомов. Классификация магнитных материалов. Полный магнитный момент атома	208
7.3. Магнитная восприимчивость диамагнетиков. Диамагнетизм	216
7.4. Классическая и квантовая модели парамагнетизма	219
7.5. Парамагнетизм электронного газа	223

7.6. Квантовая природа ферромагнетизма. Обменное взаимодействие и возникновение ферромагнетизма. Температуры Кюри и Нееля	225
7.7. Доменная структура ферромагнетизма	230
7.8. Антиферромагнетизм, ферримагнетизм, ферриты	232
Задачи	234
Глава 8. Фотонные кристаллы и их свойства	237
8.1. Классификация фотонных кристаллов. Особенности их поведения в микрорезонаторах и пленочных волноводах	237
8.2. Основы теории фотонных кристаллов в материалах с действительной положительной диэлектрической постоянной	244
8.3. Методы получения фотонных кристаллов и способы управления фотонами	251
Задачи	255
Глава 9. Некоторые аспекты фрактального описания макро- и наносостояний конденсированных сред . . .	258
9.1. Модели наночастиц	258
9.2. Фрактальное представление теории Дебая для макро- и наноструктур	264
9.3. Теплоемкость фрактальных макро- и микроструктур	266
9.4. Теплоемкость фрактальных наноструктур	270
9.5. Решеточная теплоемкость конденсированных сред с фрактальным фононным спектром	276
9.6. Роль ангармонизма решеточных колебаний в макро- и наноструктурах	282
Заключение.	286
Литература	288

Предисловие

Интенсивное развитие современных наукоемких технологий, в частности нанотехнологий, требует усиленной подготовки студентов по математике и физике по сравнению с той, которая предусмотрена существующими образовательными стандартами, принятыми для общетехнических вузов.

В связи с этим на кафедре физики Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева в контакте с кафедрой наноматериалов и нанотехнологий был разработан усиленный курс физики объемом 500 аудиторных часов.

Работа проводилась в соответствии с решением Министерства образования и науки Российской Федерации о подготовке специалистов по направлению «наноматериалы и нанотехнологии» в ряде технических вузов, в том числе и в РХТУ им. Д. И. Менделеева.

Основу нововведений в нем составляет лабораторный практикум по физике твердого тела и теоретические курсы «Физика конденсированного состояния» и «Квантовая механика».

Эти нововведения вызваны значимостью упомянутых направлений для развития науки и техники в XXI веке, для создания новых материалов и технологий. Важно, что они находят отражение в общеобразовательных курсах и, прежде всего, в физике, составляющей основу фундаментального образования.

Настоящее учебное пособие по физике конденсированного состояния является частью нового учебного комплекса. В нем, помимо традиционно сложившихся разделов физики твердого тела, отражены некоторые развивающиеся современные направления, такие как физика фотонных кристаллов, наномасштабная физика, фрактальные представления о структуре кристаллических тел и т. д.

*Президент РХТУ им. Д. И. Менделеева
академик П. Д. Саркисов*

Введение

Современные технологии производства материалов нового поколения, обладающих заданными физико-химическими, механическими и эксплуатационными свойствами, требуют ясного представления о свойствах уже имеющихся материалов. Это прежде всего технологии получения наноматериалов, которым свойственны уникальные, присущие только им качества и отличительные признаки, проявляемые в различных, порой экстремальных условиях их эксплуатации. Будущим специалистам, которым предстоит заниматься наноматериалами и технологиями их получения, необходим базовый комплекс знаний в области классического материаловедения, связанного с общепризнанными представлениями о квантовой природе структурных элементов, составляющих любой материал.

В настоящей книге изложены современные представления о физических свойствах твердых тел, описаны структуры материалов и типов существующих в них взаимодействий. Методы исследования структуры конденсированных материалов основаны на общепризнанных моделях идеальных и реальных кристаллических систем. Это, прежде всего, основные представления кристаллографической науки о кристаллах и их физических свойствах. Кроме того, в книге даются основные понятия и методы статистической физики, описывающие физические (квантовые) состояния больших коллективов, состоящих из тождественных по своим физико-химическим и структурным характеристикам элементов. Существенное внимание уделено общим представлениям о типах элементарных возбуждений в конденсированных средах и условиях их возникновения.

В основных разделах книги изложены фундаментальные физические свойства кристаллических тел: тепловые, электрические,

магнитные, а также их взаимосвязи. Динамика кристаллической решетки рассмотрена в гармоническом приближении с учетом силового влияния ближайших соседей. Различия в физических характеристиках макроскопических кристаллических систем и наночастиц представлены исследованиями их тепловых свойств. Математический аппарат, использованный в книге, не требует специальных знаний в области формализма квантовой механики. Изложение материала основано на представлениях о многомерном координатно-импульсном фазовом пространстве Гильберта и известных моделях квантовой физики Дебая, Пайерлса и др.

Материал книги проиллюстрирован схемами и графиками, помогающими осмыслить суть описываемых физических процессов. Особое внимание уделено рисункам разделов кристаллографии и межатомных взаимодействий в конденсированных системах. Это же относится к графическому материалу, демонстрирующему изменения электрических и магнитных свойств кристаллических систем, в частности, при переходе проводника из нормального в сверхпроводящее состояние или при воздействии внешних электрических и магнитных полей на сверхпроводник. Часть информации о физических свойствах рассматриваемых материалов представлена в виде таблиц, где содержатся теоретические и экспериментальные данные для конкретных химических элементов и их соединений. Эти данные подтверждают правомочность схем и моделей, используемых в квантовой теории для описания наблюдаемых экспериментально реальных физических процессов в веществе. Теоретический материал каждой главы заканчивается задачами с решениями, помогающими лучше усвоить излагаемый в книге материал.

Книга состоит из девяти глав. В первой главе описаны структуры регулярных кристаллических систем с использованием понятий современной кристаллографии о периодических функциях с трансляционной симметрией. Особое место отведено свойствам обратной решетки, составляющей основу кристаллографии пространства, обратного реальному физическому. Обратное пространство непосредственно связано с определением зон Бриллюэна, необходимых при введении фундаментального понятия квантовой теории твердых тел — поверхности Ферми.

Во второй главе рассмотрены вопросы статистической физики больших коллективов тождественных микрочастиц, составляющих основу любого реального кристалла, и ее методы — классической и квантовой статистик. Представлены свойства невырожденного и вырожденного коллективов квантовых объектов и методы их статистического усреднения, необходимые для изучения структурных характеристик кристаллических систем.

В третьей главе даны базовые понятия зонной теории твердых тел, определяющей энергетические спектры электронов, находящихся в периодическом поле кристаллической решетки регулярного кристалла. Рассмотрены законы дисперсии электронного газа и заполнение энергетических зон электронами. Эта глава является ключевой для понимания всей квантовой теории твердых тел, поскольку в ней изложена классификация кристаллических систем по электрическим свойствам.

В четвертой главе рассмотрены различные типы элементарных возбуждений, допускаемых квантовой теорией в кристаллических макросистемах, и условия их возникновения. Большое внимание уделено тепловым колебаниям кристаллической решетки, или фонному газу. Кроме того, подробно рассмотрена динамика колебаний одного и двух атомов в элементарной ячейке кристаллической решетки с учетом взаимодействия с ближайшими соседями. Динамические свойства кристаллической решетки представлены энергетическим спектром нормальных колебаний кристалла.

В пятой главе изложены квантовые теории поглощения тепловой энергии и ее распространения в пределах кристаллических макросистем с помощью моделей Дебая и Пайерлса. Особое место отведено вопросу поглощения тепловой энергии наночастицами и свойствам этого процесса.

Шестая глава посвящена изучению электрических свойств кристаллических материалов, находящихся в нормальном и сверхпроводящем состояниях. Детально изложена теория сверхпроводников в представлении Бардина–Купера–Шриффера (БКШ-теория). Рассмотрены случаи воздействия на сверхпроводники внешних электрических и магнитных полей.

В седьмой главе описаны магнитные свойства кристаллов и их общепринятая классификация с позиций классической и квантовой теорий. Представлены модель прецессии электронной орбиты

во внешнем магнитном поле, приводящая к возникновению диамагнетизма, классическая и квантовая теории парамагнетизма, в том числе парамагнетизм электронного газа. Отдельно дана квантовая теория ферромагнетизма и особенности внутренней структуры ферромагнитных твердых тел^{*}.

Восьмая глава охватывает основы одного из актуальных направлений развития физики твердого тела — фотонных кристаллов и их свойств. Дана основная классификация структур фотонных кристаллов и особенности их существования в специфических условиях физического эксперимента. Теоретические представления о фотонных кристаллах ограничены рассмотрением случая недиссипативных материалов с действительной положительной диэлектрической постоянной (теория С. Джона).

В заключительной, девятой главе изложены понятия о наномасштабной физике, фрактальной геометрии и ее приложении к теории теплоемкости Дебая для макро- и наноструктур.

Авторы признательны профессору НИУ МФТИ Ю. В. Петрову за просмотр рукописи и ряд полезных замечаний.

^{*} Материалы первых семи глав являются традиционными для физики конденсированного состояния и содержатся в различных по объему и глубине многочисленных учебниках и монографиях. Изложение этих разделов в данной книге ближе всего к известным руководствам Г. И. Епифанова «Физика твердого тела» и И. Киттеля «Введение в физику твердого тела».

Глава 1

Структура твердых тел. Элементы кристаллографии

1.1. Силы Ван-дер-Ваальса, их классификация

Силы Ван-дер-Ваальса характеризуют взаимодействие на расстояниях $\sim 10^{-9}$ м между центрами электронейтральных атомов и молекул. Силы Ван-дер-Ваальса носят дальнodelствующий характер и определяют межатомное или межмолекулярное взаимодействие, даже если эти микрообъекты находятся в разных агрегатных состояниях. Квантовая теория ван-дер-ваальсовых сил подробно изложена в работах [1, 2], а ее практическое использование для анализа результатов эксперимента, в частности, выращивания в парогазовых средах кристаллов Si и Ge (автоэпитаксия) описано в работах [3, 4]. Силы Ван-дер-Ваальса включают в себя дисперсионное, ориентационное и индукционное взаимодействия между атомами и молекулами. Рассмотрим каждое из них в отдельности.

Дисперсионное взаимодействие обусловлено силами, возникающими при дипольном взаимодействии соседних атомов, и характерно для неполярных молекул. Силы связи между атомами, появляющиеся вследствие согласованного движения электронов в соседних атомах, называются *дисперсионными силами*. Под влиянием воздействия электрического диполя одного атома другой атом поляризуется и в нем возникает дипольный момент, способствующий дисперсионному взаимодействию (рис. 1.1).

Потенциальная энергия дисперсионного взаимодействия двух соседних атомов равна

$$U_d(r) = -\frac{3}{4} \frac{\alpha^2 I}{r^6}, \quad (1.1)$$

где α — поляризуемость атомов, I — энергия возбуждения атомов, r — расстояние между взаимодействующими атомами.

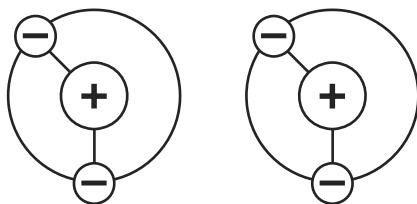


Рис. 1.1. Самосоглашенное движение электронов в двух соседних атомах с образованием наведенных электрических диполей, параллельных друг другу

Ориентационное взаимодействие характерно для полярных молекул, обладающих постоянными дипольными моментами M , между которыми возникает электростатическое взаимодействие. Это взаимодействие стремится расположить диполи в определенном порядке (рис. 1.2), который нарушается тепловым движением. В области низких температур ориентация является полной, а энергия взаимодействия двух молекул определяется как

$$U_{\text{ор}} = -\frac{M^2}{2\pi\epsilon_0 r^3}, \quad (1.2)$$

где ϵ_0 — электрическая постоянная.

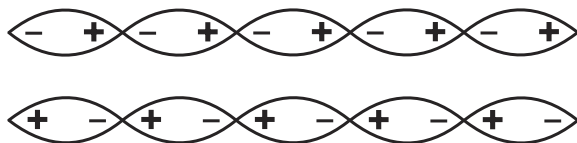


Рис. 1.2. Схема расположения диполей соседних полярных молекул при их ориентационном взаимодействии

Для высоких температур потенциальная энергия ориентационного взаимодействия двух полярных молекул равна

$$U_{\text{ор}} = -\frac{M^4}{24\pi^2\epsilon_0^2 k_B T r^6}, \quad (1.3)$$

где k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Как видно из формул (1.2) и (1.30), при изменении термодинамического режима (температуры среды) ориентационное взаимодействие двух молекул резко меняется в зависимости от расстояния r между ними.

Индукционное взаимодействие возникает у полярных молекул, обладающих высокой поляризуемостью α , когда может появиться дополнительно наведенный (индуцированный) электрический диполь под действием поля постоянных диполей соседних молекул — рис. 1.3. На этом рисунке пунктиром показаны индуцированные диполи. При этом энергия взаимного притяжения между жестким (постоянным) электрическим диполем одной молекулы и наведенным, индуцированным, диполем соседней молекулы не зависит от температуры и определяется соотношением [6]

$$U_{\text{ind}} = -\frac{\alpha M^2}{8\pi\epsilon_0^2} \frac{1}{r^6}. \quad (1.4)$$

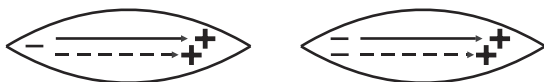


Рис. 1.3. Схема взаимного расположения жесткого и наведенного электрических диполей в двух соседних высокополяризованных молекулах при их индукционном взаимодействии

В общем случае при сближении молекул могут возникать все три вида связей, и полная энергия взаимодействия, вызванного силами Ван-дер-Ваальса, равна сумме $U_{\text{в}} = U_{\text{д}} + U_{\text{ор}} + U_{\text{ind}}$. Процентные соотношения для различных веществ между этими тремя видами взаимодействий представлены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Процентное соотношение между дисперсионным $U_{\text{д}}$, ориентационным $U_{\text{ор}}$ и индукционным U_{ind} взаимодействиями для различных веществ

Вещество	$U_{\text{д}}$	$U_{\text{ор}}$	U_{ind}
H ₂ O	19	77	4
NH ₃	50	45	5
HCl	81	15	4

Таблица 1.2

Энергия связи U для молекулярных кристаллов, образованных силами Ван-дер-Ваальса, кДж/моль

Вещество	U
Ne	1,9
Ar	8,4
N ₂	6,8
O ₂	8,2
CO	8,4
CH ₄	10,8

Из этой таблицы видно, что индукционное взаимодействие в процентном отношении для всех представленных веществ мало. У полярных молекул H₂O, NH₃ энергия ван-дер-ваальсовых связей состоит в основном из ориентационного взаимодействия, а у молекул HCl определяется их дисперсионными связями. В табл. 1.2 приведены значения энергии связи в расчете на 1 моль для некоторых молекулярных кристаллов, образованных силами Ван-дер-Ваальса [6]. Оказывается, что энергии связей атомов или молекул в кристаллическом состоянии, обусловленные ван-дер-ваальсовыми силами, невелики по сравнению с энергиями связей атомов, обусловленных иными взаимодействиями.

1.2. Ионная, ковалентная и металлическая связи в твердых телах

Рассмотренная ранее модель ван-дер-ваальсовых сил связи между атомами или молекулами связана с взаимной ориентацией заряженных электрических диполей. Она не обусловлена электростатическим законом взаимодействия (законом Кулона) элементарных зарядов или воздействием внешних магнитных полей, а потому не относится к типу электромагнитных сил связей, которые являются наиболее сильными из всех известных взаимодействий на атомно-молекулярном уровне. К этому типу относится *ионная связь*, имеющая место у щелочных металлов или галоидов.

После потери элементарного заряда (электрона) атом щелочного металла превращается в положительный ион, а атом галоида

после присоединения электрона становится отрицательным ионом. Ионы взаимодействуют между собой по закону Кулона, образуя ионную, или полярную, связь.

Энергию притяжения двух ионов с равными по величине, но противоположными по знаку зарядами q на расстоянии r друг от друга можно представить в виде

$$U_{\text{п}} = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

На рис. 1.4 кривая 1 показывает зависимость энергии притяжения $U_{\text{п}}(r)$ при уменьшении r , когда $\lim_{r \rightarrow 0} U_{\text{п}}(r) = -\infty$. Под действием силы притяжения ионы стремятся максимально сблизиться друг с другом. Этому на малых расстояниях ($r \rightarrow 0$) препятствуют силы отталкивания, обусловленные межъядерным взаимодействием сближающихся ионов. Энергия отталкивания, показанная на рис. 1.4 кривой 2, оценивается по степенному закону

$$U_{\text{от}} = \frac{B}{r^n},$$

где B и n — некоторые постоянные и $n > 1$.

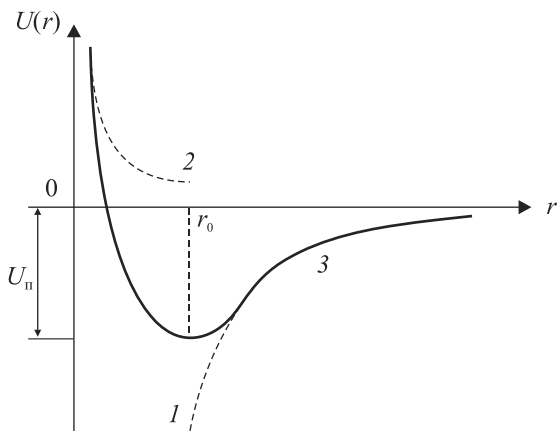


Рис. 1.4. Потенциальная энергия взаимодействия двух ионов $U(r)$ в зависимости от расстояния r между ними

Результирующая энергия взаимодействующих ионов

$$U(r) = \frac{B}{r^n} - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

представлена кривой 3. Оптимальное расстояние между двумя взаимодействующими ионами r_0 соответствует условию: $\min U(r) = U_c(r_0)$ — оптимальной энергии связи двух ионов. При $r = r_0$ сила притяжения ионов $F_{\text{п}} = -\left.\frac{\partial U_{\text{п}}}{\partial r}\right|_{r_0}$ равна по абсолютной величине силе отталкивания $F_{\text{от}} = -\left.\frac{\partial U_{\text{от}}}{\partial r}\right|_{r_0}$, т. е. $F_{\text{п}} + F_{\text{от}} = 0$. В этом случае из равенств

$$F_{\text{п}} = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^2}; \quad F_{\text{от}} = \frac{nB}{r_0^{n+1}}$$

получаем соотношение для константы B при известном расстоянии r_0 : $B = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 n} r_0^{n-1}$. При этом результирующая потенциальная энергия связи двух ионов, находящихся на расстоянии r_0 , определяется из выражения

$$U_c(r_0) = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) < 0.$$

Эффективная потенциальная энергия всей кристаллической решетки, построенной из N подобных ионных молекул, равна

$$U_{\text{реш}}(r_0) = -NA \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right), \quad (1.5)$$

где A — постоянная Маделунга, учитывающая энергию взаимодействия данной молекулы, состоящей из двух ионов, с ее соседями в кристалле.

В табл. 1.3 в качестве примера приведены в расчете на 1 моль экспериментальные значения энергии связи ионных кристаллов и их теоретические оценки, вычисленные по формуле (1.5) [6].

Таблица 1.3

Экспериментальные $U_э$ и теоретические $U_т$ значения энергии связи ионных кристаллов вещества, кДж/моль

Вещество	$U_э$	$U_т$
NaCl	-752	-754
KI	-650	-630
RbBr	-635	-645
CsI	-595	-585

В природе существуют молекулы, прочность связи атомов в которых значительно больше той, которая обусловлена силами Ван-дер-Ваальса, и в то же время меньше энергии связи, существующей в ионных кристаллах. Например, потенциальная энергия атомов в молекулах H_2 , O_2 , N_2 обусловлена силами обменного взаимодействия, известного как **ковалентная связь** атомов.

Рассмотрим природу ковалентной связи на примере молекулы водорода.

Пусть атом A состоит из ядра a и электрона 1, атом B соответственно из ядра b и электрона 2 (рис. 1.5). На больших расстояниях r между ядрами, когда справедливы соотношения $r \gg r_a, r_b$, где r_a и r_b — радиусы электронных орбит, атомы водорода A и B можно рассматривать как изолированные, при этом энергия системы двух атомов равна $2E_0$, где E_0 — энергия изолированного атома водорода в нормальном состоянии.

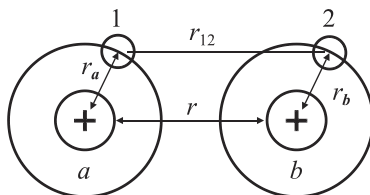


Рис. 1.5. Модель молекулы водорода

По мере сближения атомов вероятность перехода электронов к «чужим» ядрам увеличивается, и наступает перекрытие их электронных оболочек. При этом теряет смысл понятие о принадлежности электрона 1 атому A , а электрона 2 — атому B . Обобщест-

вление электронов сопровождается перераспределением электронной плотности в молекуле водорода H_2 , и изменением энергии системы по сравнению с энергией изолированных атомов.

На рис. 1.6 пунктирными линиями 1 показано распределение электронной плотности изолированных атомов, пунктирной линией 2 суммарная плотность, которая получается в результате простого сложения электронных плотностей изолированных атомов, а сплошная линия 3 дает фактическое распределение электронной плотности вдоль оси, соединяющей ядра a и b атомов, в случае обобществления электронов в пределах единой молекулы водорода.

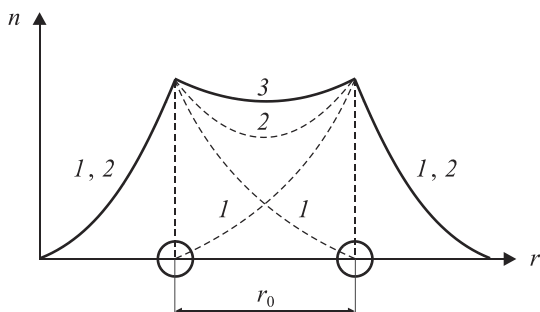


Рис. 1.6. Распределение электронной плотности $n(r)$ в молекуле водорода

Из рис. 1.6 видно, что при обобществлении электронов происходит стягивание электронной плотности в пространство между ядрами. Вне ядер *спинодали* (области физического пространства, в пределах которого электронная плотность отлична от нуля) меньше, а в пространстве между ядрами больше по сравнению с суммарной электронной плотностью изолированных атомов.

Повышение плотности электронной спинодали, заполняющей межъядерное пространство, приводит к уменьшению энергии системы и появлению сил притяжения между атомами. Межъядерная электронная спинодаль обобществленной пары электронов стягивает ядра атомов в молекуле водорода, стремясь приблизить их друг к другу.

Расчеты Гайтлера и Лондона [5] показали, что система двух обобществленных электронов при сближении двух атомов водорода

в зависимости от взаимной ориентации спинов в них может обладать двумя значениями энергии:

$$U_s = 2E_0 + \frac{K + A}{1 + S^2} \quad (1.6)$$

при антипараллельном направлении спинов и

$$U_a = 2E_0 + \frac{K - A}{1 + S^2}, \quad (1.7)$$

при параллельных спинах. Здесь $K < 0$ — энергия электростатического взаимодействия электронов с ядрами, электронов между собой и ядер между собой; A — энергия обменного взаимодействия, возникающая вследствие обмена электронами между двумя атомами; S — интеграл неортогональности ($0 \leq S \leq 1$).

Как следует из работы [5], энергия обменного взаимодействия всегда отрицательна, но превосходит по абсолютному значению соответствующее значение кулоновской энергии, т. е. $|A| \gg |K|$. Состояние молекулы водорода H_2 с энергией U_s называется *симметричным*, а состояние с энергией U_a — *антисимметричным*.

Поскольку $K < 0$, $A < 0$, $S \leq 1$, то при образовании симметричного состояния энергия системы уменьшается по сравнению с энергией двух изолированных атомов $U_s < 2E_0$, что соответствует возникновению сил притяжения. Поскольку $|A| \gg |K|$, уменьшение энергии системы двух атомов происходит за счет обменного взаимодействия. Поэтому силу притяжения при обобществлении электронов называют *обменной силой* или *обменной связью*.

По той же причине при образовании антисимметричного состояния молекулы водорода энергия системы двух атомов увеличивается. Это соответствует силам отталкивания, что делает невозможным образование молекулы H_2 .

На рис. 1.7 приведены зависимости U_s и U_a от r , за нулевой уровень отсчета энергии принят уровень $2E_0$. Для антисимметричного состояния (кривая 1) энергия системы непрерывно растет по мере сближения атомов, что соответствует отталкиванию атомов друг от друга. Поэтому в случае, когда спины электронов параллельны, молекула водорода образоваться не может. Для симметричного состояния (кривая 2) с уменьшением расстояния r между атомами

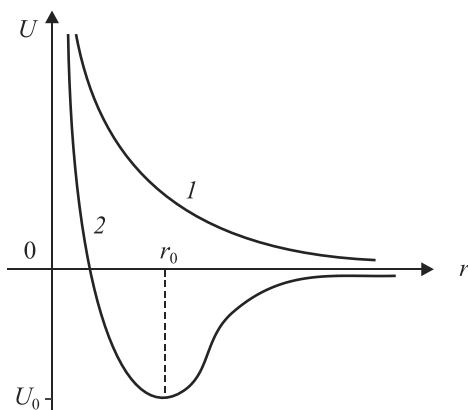


Рис. 1.7. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия двух атомов водорода от расстояния r в случае параллельных (кривая 1) и антипараллельных (кривая 2) спинов

водорода энергия системы вначале уменьшается и при $r = r_0$ достигает минимального значения $U_0 = U(r_0)$. В дальнейшем энергия системы начинает увеличиваться вследствие появления больших сил отталкивания. Поэтому наличие минимума на кривой $U(r)$ системы двух атомов водорода дает возможность образовать устойчивую молекулу, для разрушения которой требуется работа, равная энергии потенциальной ямы $U_0 = U(r_0)$. Расчет этой энергии приводит к результатам: $U_0 = 4,37$ эВ, $r_0 = 0,735$ Å, экспериментальные оценки дают соответственно: $U_0 = 4,38$ эВ, $r_0 = 0,75$ Å.

Характерная особенность ковалентной связи — ее насыщенность и направленность [6]. *Насыщенность* означает, что каждый атом способен образовать ковалентную связь лишь с определенным числом своих соседей: два атома водорода в состоянии образовать ковалентную связь. *Направленность* ковалентной связи заключается в том, что она реализуется лишь в направлении максимального перекрытия электронных оболочек атомов, участвующих в создании этой связи.

Особую группу твердых тел составляют металлы, стоящие в начале каждого периода таблицы Менделеева. Атомы любого металла не обладают достаточным количеством валентных электронов для образования прочной валентной связи со своими ближайшими соседями. Для металлов характерен особый вид связи —

металлическая связь, учитывающая специфику металлических систем. Внешние валентные электроны в атомах металла связаны с ядрами относительно слабо. При образовании жидкого и твердого состояний атомы располагаются настолько близко друг к другу, что валентные электроны способны покидать места вблизи своих атомов и свободно перемещаться вдоль решетки кристалла. Таким образом, возникает весьма однородное распределение отрицательного заряда в кристаллической решетке металла.

На рис. 1.8 представлена экспериментальная кривая распределения электронной плотности $n(r)$ между узлами решетки A и B кристаллического алюминия, полученная рентгенографическим методом.

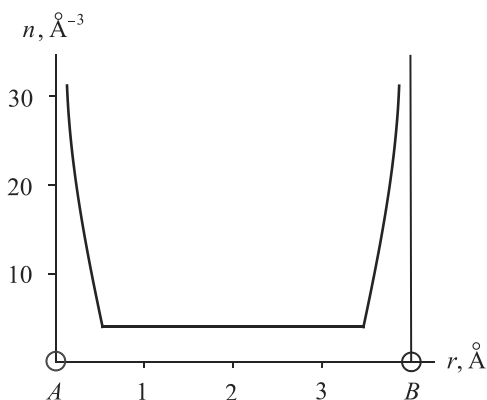


Рис. 1.8. Распределение электронной плотности между узлами решетки кристаллического алюминия

На значительном расстоянии между узлами электронная плотность сохраняется неизменной. Лишь непосредственно у узлов A и B кристаллической решетки она резко возрастает из-за наличия здесь внутренних оболочек атомов алюминия. Связь в решетке металла возникает вследствие взаимодействия положительных ионов с электронным газом. Электроны, находящиеся между ионами, стягивают их, стремясь уравновесить силы отталкивания, действующие между одноименно заряженными ионами. С уменьшением расстояния между ионами увеличивается плотность электронного газа, вследствие чего растет сила, стягивающая ионы. С другой стороны, по мере уменьшения расстояния увеличива-

ются силы фермиевского отталкивания. При достижении оптимального расстояния, когда силы притяжения уравниваются силами отталкивания, решетка металлического алюминия становится устойчивой. Металлическая связь имеет сходство с ковалентной связью, поскольку в обоих случаях имеет место обобществление внешних валентных электронов. Однако при ковалентной связи в обобществлении двух электронов участвуют пары атомов, являющиеся ближайшими соседями. В случае же металлической связи в процедуре обобществления участвуют все атомы кристалла, и электроны свободно перемещаются внутри всей кристаллической решетки.

В заключение дадим общую характеристику существующих видов связи на атомном и молекулярном уровнях.

Водородная связь возникает в тех случаях, когда атом водорода контактирует с атомами, имеющими достаточно большое число валентных электронов, например с атомами кислорода, фтора, азота, хлора и т. д. Подобный атом притягивает к себе электрон атома водорода, в результате чего приобретает отрицательный заряд, атом же водорода заряжается положительно. Притяжение между образовавшимися структурами приводит к водородной связи с энергией порядка $2,5 \cdot 10^4$ Дж/моль.

Связь Ван-дер-Ваальса. Это наиболее слабая связь из всех известных с энергией порядка 10^4 Дж/моль. В чистом виде она проявляется при взаимодействии нейтральных атомов и молекул, имеющих заполненные внутренние электронные оболочки. Силами Ван-дер-Ваальса обусловлено существование жидкого и твердого состояний инертных газов, водорода, кислорода, азота. Вследствие низкой энергии ван-дер-ваальсовой связи образованные ею структуры неустойчивы, летучи и имеют низкие температуры плавления. Силы Ван-дер-Ваальса существуют между атомами веществ, находящихся в одинаковых или различных агрегатных состояниях.

Ионная связь — типичная химическая связь, распространенная между неорганическими веществами: соединениями металлов с галогенами, окислами металлов, сульфидами. Ионная связь характерна также для интерметаллических соединений (карбиды, нитриды). Энергия ионной связи — порядка 10^8 Дж/моль. Все тела с ионной связью обладают высокими температурами плавления.

Ковалентная (валентная) связь распространена в органических и неорганических соединениях, в некоторых металлах и интерметаллических соединениях. Энергия ковалентной связи — порядка 10^6 Дж/моль. Для веществ с ковалентной связью характерны высокие температуры плавления.

Металлическая связь как особая разновидность валентной связи присуща большинству металлов и интерметаллических соединений. Энергия связи сравнима с валентной и для большинства веществ составляет порядка 10^6 Дж/моль. Для большинства металлов, сплавов характерны достаточно высокие температуры плавления.

1.3. Кристаллическая решетка. Решетки Бравэ и с базисом. Обозначения узлов, направлений и плоскостей в кристаллах (индексы Миллера)

Твердое тело с регулярной правильной структурой в расположении атомов в пространстве называется *кристаллом*. Для описания правильной внутренней структуры кристаллов вводят понятие кристаллической решетки. Различают трансляционные решетки Бравэ и решетки с базисом.

Решетка Бравэ. С геометрической точки зрения правильное периодически повторяющееся размещение частиц в кристалле можно описать с помощью операции параллельного перемещения, или трансляции. Перенос частицы вдоль оси OX декартовой системы координат на отрезки $a, 2a, \dots, ta$, вдоль оси OY на отрезки $b, 2b, \dots, nb$, вдоль оси OZ на отрезки $c, 2c, \dots, pc$, где t, n, p — целые числа, есть *операция трансляции*. Положение любой частицы в такой решетке определяется вектором

$$\vec{r} = t\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c},$$

где $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ — наименьшие векторы трансляции, их абсолютные значения есть периоды трансляции.

Решетка, построенная путем параллельного переноса (трансляции) какого-либо узла (точки, где кончается вектор \vec{r} , начинающийся в начале произвольно выбранной системы декартовых координат) по трем направлениям, называется *трансляционной решеткой*, или *решеткой Бравэ*.

[. . .]

Минимальные системные требования определяются соответствующими требованиями программы Adobe Reader версии не ниже 11-й для платформ Windows, Mac OS, Android, iOS, Windows Phone и BlackBerry; экран 10"

Учебное электронное издание

Серия: «Учебник для высшей школы»

Байков Юрий Алексеевич, Кузнецов Вадим Михайлович

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

Учебное пособие

Ведущий редактор канд. хим. наук *Д. К. Новикова*

Редактор *Л. А. Осипова*. Художник *С. Инфантэ*

Технический редактор *Е. В. Денюкова*

Компьютерная верстка: *В. А. Носенко*

Подписано к использованию 19.03.15. Формат 125×200 мм

Издательство «БИНОМ. Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272, e-mail: info@pilotLZ.ru, <http://www.pilotLZ.ru>

Байков Юрий Алексеевич – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики РХТУ им. Д. И. Менделеева. Автор более 100 научных трудов по квантовой механике и физике твердого тела, в том числе монографии по математическому моделированию процессов кристаллизации.

Кузнецов Вадим Михайлович – доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой физики РХТУ им. Д.И. Менделеева, профессор НИУ МФТИ. Автор более 100 публикаций в области кинетической теории многоатомных газов, неравновесных газовых течений, фрактальных подходов к исследованию конденсированных сред и монографии по концептуальным вопросам современной физики.