

В.Б. Ефимов

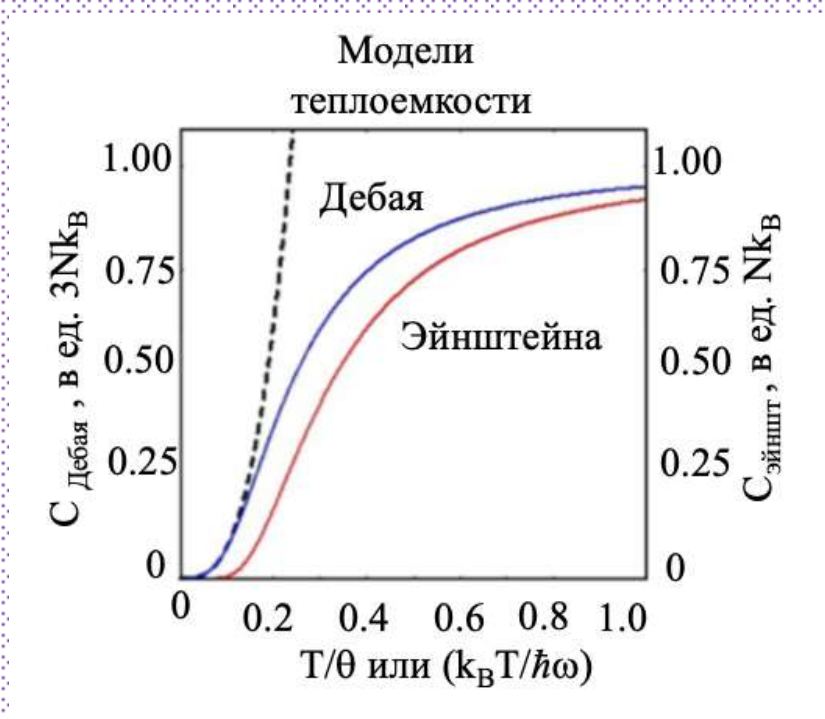
Теплофизические свойства конденсированных сред

курс лекций для аспирантов

ИФТТ РАН

Часть I

Основы физики твердого тела



Черноголовка

2025

B368
E91

Ефимов, В.Б. Теплофизические свойства конденсированных сред: лекции.
Ч. 1. Основы физики твердого тела. – Черногоровка : ИФТТ РАН, 2025. – 104 с.

Утверждено Ученым советом Института физики твердого тела РАН. Рекомендовано студентам высших учебных заведений, аспирантам, обучающимся по направлениям: «Физика конденсированного состояния». Может быть полезным пособием при подготовке студентов и аспирантов других специальностей с частично совпадающей программой обучения.

Данная книга является дополненным и переработанным вариантом лекций, читающихся на протяжении ряда лет на кафедре физики твердого тела в ИФТТ РАН, и может быть использована в качестве учебного пособия для студентов, магистрантов, аспирантов, а также инженерно-технических работников.

Лекции предназначены для подготовки к самостоятельной работе студентов и аспирантов по исследованию свойств твердых тел при низких температурах.

В книге содержатся вопросы и задачи по изложенному курсу.

Оглавление

1. Основы математики	4
Операции с векторами и скалярами.	5
Градиент скалярного поля, Дивергенция векторного поля	7
Ротор векторного поля	8
Представление функций в виде рядов	10
Комплексные числа	11
2. Кристаллическая решетка	14
Симметрия кристаллов	14
Элементарная ячейка	17
Простые кристаллические структуры	21
Плотные упаковки	23
3. Методы исследования кристаллических решеток	25
Рентгеновское излучение	25
Экспериментальные методы с использованием рентгеновских лучей	27
Разные источники излучения	30
Методы получения изображения поверхности кристаллов	32
4. Вывод уравнений дифракции и обратная решетка	36
Обратная решетка	38
Зона Бриллюэна	41
5. Типы связей в кристаллах	47
Взаимодействие Ван-дер-Ваальса. Молекулярные кристаллы	49
Ионные кристаллы	53
Ковалентные кристаллы	55
Металлические кристаллы	58
Водородные связи	59
6. Упругие свойства кристаллов	62
Деформация однородная	62
Упругие волны в кристалле	67
Анизотропия упругих констант твердых тел	69
Экспериментальные методы измерения скорости звука	70
7. Колебания решетки, фононы	73
Уравнения движения атомов в кристалле	74
Линейная цепочка атомов	75
Плотность состояний	80
Модели Дебая и Эйнштейна	81
8. Теплємкость кристаллов, подтверждения существования фононов	87
Внутренняя энергия. Энергия тепловых колебаний решетки	87
Экспериментальное подтверждение квантования колебаний решетки	90
Локальные фононные моды	94
Теплємкость аморфных твердых тел	98
Ангармонические взаимодействия в кристаллах	100

Глава 1. Основы математики.

В данном разделе мы вспоминаем основы математики, без которых невозможно понять физические принципы, разбираемые в курсе лекций по теплофизическим свойствам твердых тел.

Скаляр (от лат. *scalaris* — ступенчатый) — величина, полностью определяемая в любой координатной системе одним числом или функцией, которое не меняется при изменении *пространственной системы координат*. Примером скалярной величины являются, например, температура, давление, масса, длина и т.д. Скаляр всегда описывается одним числом. (Рис. 1.1.)

Однако это число может меняться в зависимости от *системы единиц*, например масса измеренная в кг или фунтах, температура в градусах Цельсия или Фаренгейта.

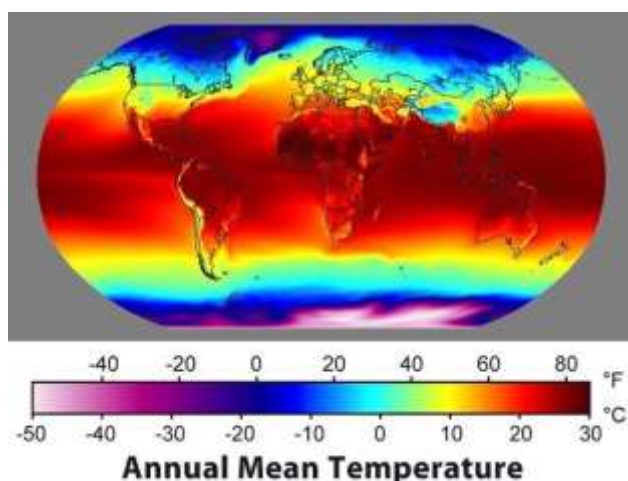


Рис. 1.1. Пример скалярной величины.

Вектор (от лат. *vector*, «несущий») — в простейшем случае математический объект, характеризующийся величиной и направлением. Примерами векторных величин являются, например, сила, скорость, момент силы и т.д. Если в пространстве задана система координат, то вектор однозначно задаётся набором компонент вектора в этой системе координат. Вектор обозначается как $\vec{a}$ или $\mathbf{a}$. При изменении системы координат сам вектор остается неизменным, но набор компонент вектора изменяется в новой системе координат.

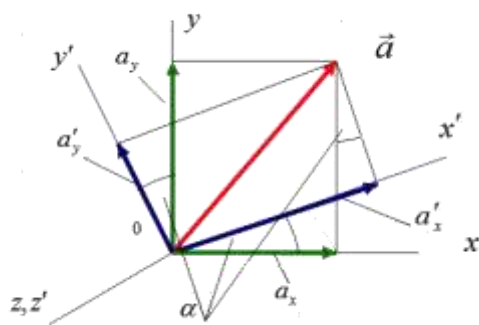


Рис. 1.2. Представление вектора в двух системах координат

В ортогональных системах координат должно выполняться следующее соотношение

$$\vec{a} = \sum_k \vec{e}_k a_k = \sum_k \vec{e}'_k a'_k$$

Где $\vec{e}_k$ и $\vec{e}'_k$ ортогональные орты двух систем координат.

Умножим правую и левую части этого соотношения на орт $\vec{e}_k$ и тогда получим

$$\sum_k \vec{e}_k \vec{e}_k' a_k = \sum_k \vec{e}_k' \vec{e}_k' a_k' = \sum_k \delta_{ik} a_k' = a_i'$$

где δ_{ik} - символ Кронекера, а скалярное произведение $\vec{e}_k \vec{e}_k' = \cos(\vec{x}_k, \vec{x}_k')$. Приведенное соотношение, называемое «правилом преобразования векторов», позволяет определить координаты вектора в новой системе координат, зная направление ортов новой системы в старой. (рис. 1.2)

Тензор (от лат. *tensus*, «напряженный») — это математический объект, который как объект не зависит от смены системы координат, но его компоненты при смене системы координат преобразуются по определенному математическому закону. В трехмерном пространстве тензор второго ранга проще всего представить как матрицу, заданную в каждой точке пространства, которая описывает неоднородность этого пространства и действует на входящий вектор, изменяя его направление и масштаб. Физически примером такого преобразования может быть протекание электрического тока при приложении электрического поля в анизотропном проводнике.

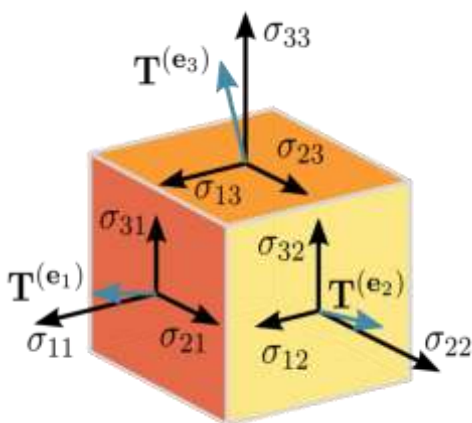


Рис. 1.3. Тензор механических напряжений в анизотропном твердом теле

Тензор механического напряжения (Рис. 1.3)– тензор второго ранга. Компоненты тензора напряжения в трехмерной декартовой системе координат образуют матрицу

$$\sigma = [T^{e1} T^{e2} T^{e3}] = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix}$$

Математически скаляр – это тензор нулевого ранга, вектор – тензор первого ранга. Тензоры второго ранга определяют преобразование векторов, более высокого ранга – соотношение между тензорами соответствующего ранга.

Операции с векторами и скалярами.

Скалярное произведение – операция над двумя векторами, результатом которой будет скаляр независимый от системы координат и характеризующийся длиной этих векторов и углом между ними.

Скалярное произведение обозначается как $\langle \vec{a}, \vec{b} \rangle$ или $(\vec{a}, \vec{b})$ или $\vec{a} * \vec{b}$

$$\vec{a} * \vec{b} = \sum_{i=1}^n a_i b_i = a_1 b_1 + a_2 b_2 + \dots a_n b_n$$

Физически скалярное произведение — это произведение абсолютной величины одного вектора на проекцию второго вектора на направление первого вектора. Для ортогональных векторов скалярное произведение равно нулю.

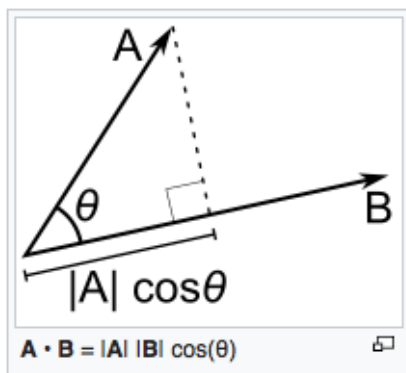


Рис. 1.4. Скалярное произведение

Векторное произведение

Если два вектора $\vec{a}$ и $\vec{b}$ представлены в правом ортонормированном базисе как

$$\vec{a} = (a_x, a_y, a_z)$$

$$\vec{b} = (b_x, b_y, b_z)$$

то их векторное произведение имеет вид

$$[\vec{a}, \vec{b}] = (a_x b_z - a_z b_x, \quad a_z b_x - a_x b_z, \quad a_x b_y - a_y b_x)$$

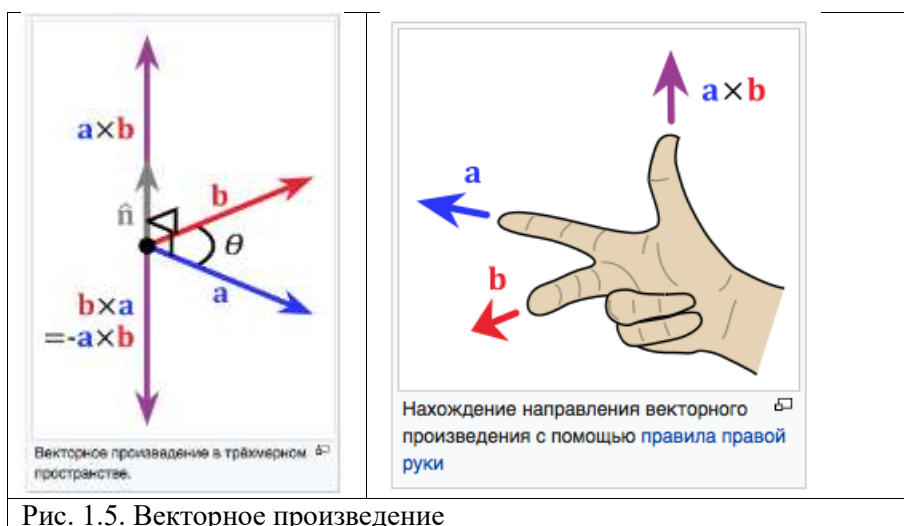


Рис. 1.5. Векторное произведение

Или с помощью мнемонического определителя

$$[\vec{a}, \vec{b}] = \begin{vmatrix} i & j & k \\ a_x & a_y & a_z \\ b_x & b_y & b_z \end{vmatrix}$$

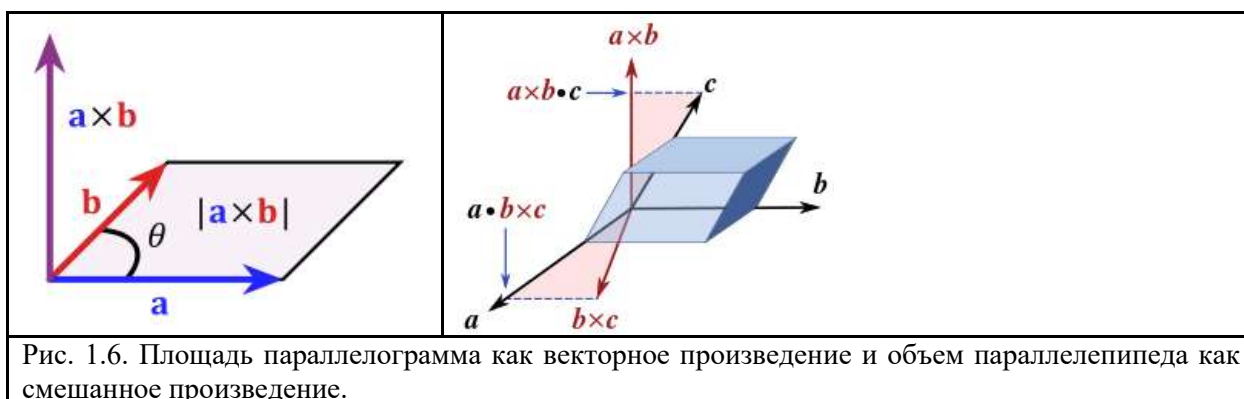


Рис. 1.6. Площадь параллелограмма как векторное произведение и объем параллелепипеда как смешанное произведение.

Модуль векторного произведения $[\vec{a}, \vec{b}]$ равняется площади параллелограмма со сторонами образованными данными векторами $\vec{a}$ и $\vec{b}$. (Рис. 1.6)

Смешанное произведение трех векторов (векторное и скалярное произведение) позволяет вычислить объем параллелепипеда, построенного на приведенных к общему началу векторах $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$. Геометрический результат не меняется при замене местами скалярного и векторного произведений.

$$V = |\langle [\vec{a}, \vec{b}], \vec{c} \rangle| = |\langle \vec{a}, [\vec{b}, \vec{c}] \rangle|$$

Градиент скалярного поля

Градиентом скалярного поля, представляемого функцией $\varphi = \varphi(x, y, z)$, называется векторная функция с компонентами $\frac{\partial \varphi}{\partial x}, \frac{\partial \varphi}{\partial y}, \frac{\partial \varphi}{\partial z}$.

Градиент (от лат. *gradients* “шагающий, растущий” – вектор, своим направлением указывающий направление наибольшего возрастания скалярной величины $\varphi(x, y, z)$, а по величине (модулю) равный скорости роста этой величины в этом направлении.

Обозначение градиента и его запись через орты декартовой системы координат

$$\text{grad } \varphi = \nabla \varphi = \frac{\partial \varphi}{\partial x} \vec{e}_x + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \vec{e}_y + \frac{\partial \varphi}{\partial z} \vec{e}_z$$

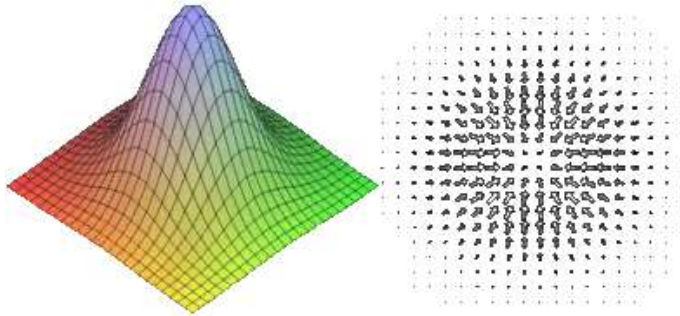


Рис. 1.7. Операция градиента преобразует холм (слева), если смотреть на него сверху, в поле векторов (справа). Видно, что векторы направлены «в горку» и чем длиннее, тем круче наклон.

Оператор градиента переводит скалярное поле в векторное.

Дивергенция векторного поля

Дивергенция (от лат. *divergere* – обнаруживать расхождение) – дифференциальный оператор, отображающий векторное поле на скалярное, который определяет, насколько расходятся входящий и выходящий из малой окрестности пространства потоки.

$$\text{div} \mathbf{F} = \lim_{V \rightarrow 0} \frac{\Phi_{\mathbf{F}}}{V}$$

где $\Phi_{\mathbf{F}}$ – поток векторного поля $\mathbf{F}$ через сферическую поверхность площадью S , ограничивающую объем V .

$$\text{div} \mathbf{F} = \nabla \mathbf{F} = \frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z}$$

В результате дифференцирования векторного поля получается скалярное.

С точки зрения физики дивергенция векторного поля является показателем того, в какой степени данная точка в пространстве (ее малая окрестность) является источником или стоком этого поля:

$\text{div} \mathbf{F} > 0$ – точка поля является источником;

$\text{div} \mathbf{F} < 0$ – точка поля является стоком;

$\text{div} \mathbf{F} = 0$ – стоков и источников нет, или они компенсируют друг друга.

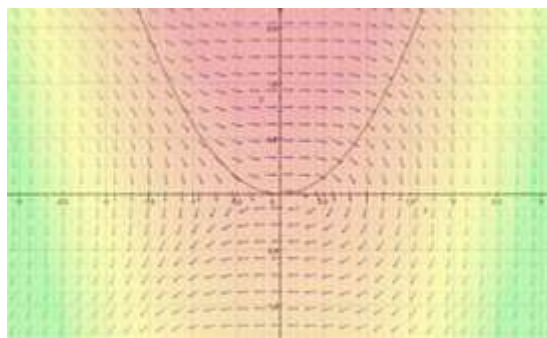


Рис. 1.8. Векторная величина и ее дивергенция, представлены в виде скалярного поля (красный цвет указывает на повышение, зеленый означает понижение)

Ротор векторного поля

Рóтор, ротация или вихрь

$\text{rot} \mathbf{F}$, $\text{curl} \mathbf{F}$, $\nabla \times \mathbf{F}$

Ротор $\text{rot} \mathbf{F}$ векторного поля $\mathbf{F}$ — есть вектор, проекция которого $\text{rot}_n \mathbf{F}$ на каждое направление $\mathbf{n}$ есть предел отношения циркуляции векторного поля по контуру L , являющемуся краем плоской площадки ΔS , перпендикулярной этому направлению, к величине этой площадки (площади), когда размеры площадки стремятся к нулю, а сама площадка стягивается в точку.

$$\text{rot}_n \mathbf{F} = \lim_{\Delta S \rightarrow 0} \frac{\oint_L \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}}{\Delta S}$$

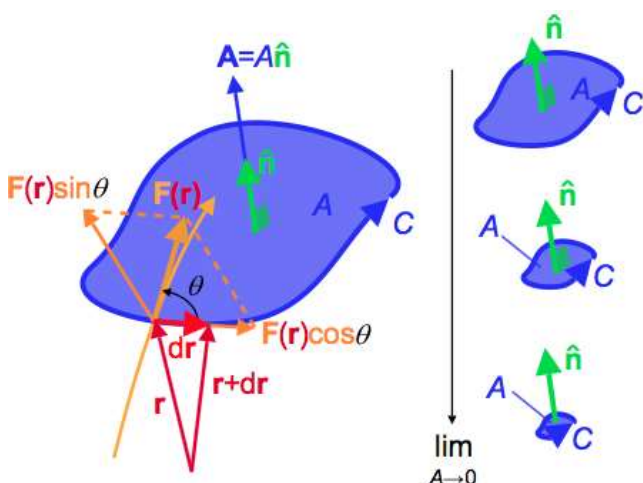


Рис. 1.9. Компоненты $\mathbf{F}$ в точке $\mathbf{r}$, нормальные и касательные к замкнутой кривой C на плоскости, охватывающей плоскую векторную область $\mathbf{A} = A\mathbf{\hat{n}}$.

В трехмерном декартовом пространстве ротор векторного поля вычисляется как

$$\text{rot}(F_x \mathbf{e}_x + F_y \mathbf{e}_y + F_z \mathbf{e}_z) = \left(\frac{\partial F_z}{\partial y} - \frac{\partial F_y}{\partial z} \right) \mathbf{e}_x + \left(\frac{\partial F_x}{\partial z} - \frac{\partial F_z}{\partial x} \right) \mathbf{e}_y + \left(\frac{\partial F_y}{\partial x} - \frac{\partial F_x}{\partial y} \right) \mathbf{e}_z$$

Формально можно представить ротор как векторное произведение оператора набла и векторного поля:

$$\text{rot} \mathbf{F} = \nabla \times \mathbf{F} = \begin{pmatrix} \partial_x \\ \partial_y \\ \partial_z \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} \mathbf{e}_x & \mathbf{e}_y & \mathbf{e}_z \\ \partial_x & \partial_y & \partial_z \\ F_x & F_y & F_z \end{vmatrix}$$

Физический смысл ротора векторного поля.

Если $\mathbf{v}(x, y, z)$ — поле скорости движения газа (или течения жидкости), то $\text{rot} \mathbf{v}$ — вектор, пропорциональный вектору угловой скорости очень маленькой и легкой пылинки (или

шарика), находящегося в потоке, т.е. **вектор ротора** векторного поля скорости, характеризует направление «завихрения» жидкости в данной точке угловую скорость вращения этой пылинки (но не направление и не скорость самого течения!)

Примеры векторных полей

Векторное поле задано функцией $F(x,y) = y\mathbf{e}_x - x\mathbf{e}_y$

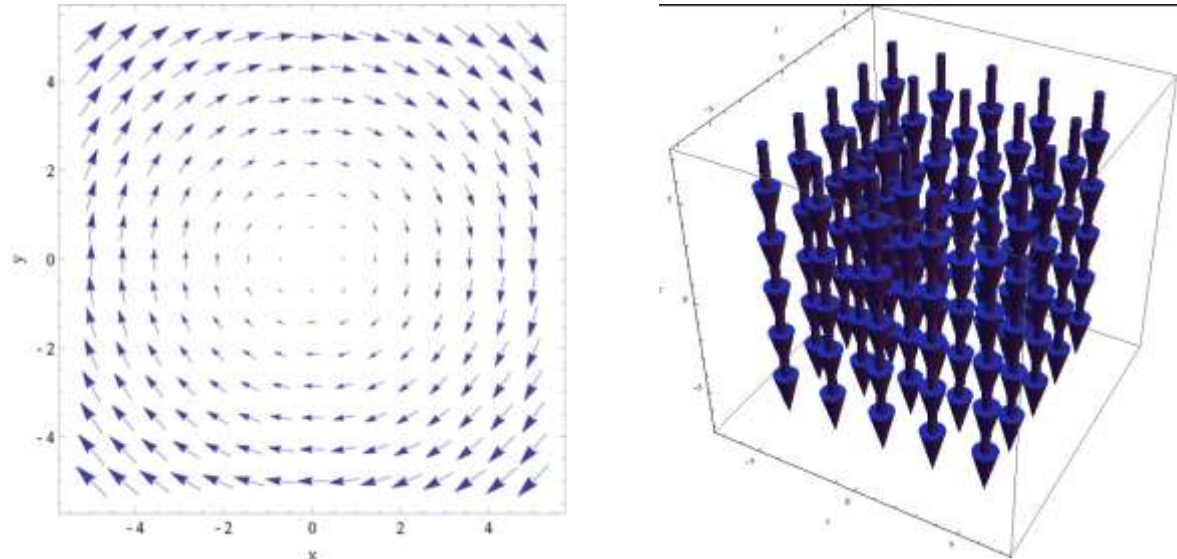


Рис. 1.10. Векторное поле, соответствующее уравнению $F(x,y) = y\mathbf{e}_x - x\mathbf{e}_y$ (левый график) и правый график, где каждый вектор определяет направление и величину $\text{rot}F$.

Вычислим ротор этого векторного поля. Считаем, что компонента F по z равна 0 или константа.

$$\begin{aligned} \text{rot}(F_x\mathbf{e}_x + F_y\mathbf{e}_y + F_z\mathbf{e}_z) &= \left(\frac{\partial F_z}{\partial y} - \frac{\partial F_y}{\partial z}\right)\mathbf{e}_x + \left(\frac{\partial F_x}{\partial z} - \frac{\partial F_z}{\partial x}\right)\mathbf{e}_y + \left(\frac{\partial F_y}{\partial x} - \frac{\partial F_x}{\partial y}\right)\mathbf{e}_z \\ &= 0\mathbf{e}_x + 0\mathbf{e}_y + \left(\frac{\partial(-x)}{\partial x} - \frac{\partial y}{\partial y}\right)\mathbf{e}_z = -2\mathbf{e}_z \end{aligned}$$

Векторное поле задано функцией $F(x,y) = -x^2\mathbf{e}_y$ (Рис. 1.11)

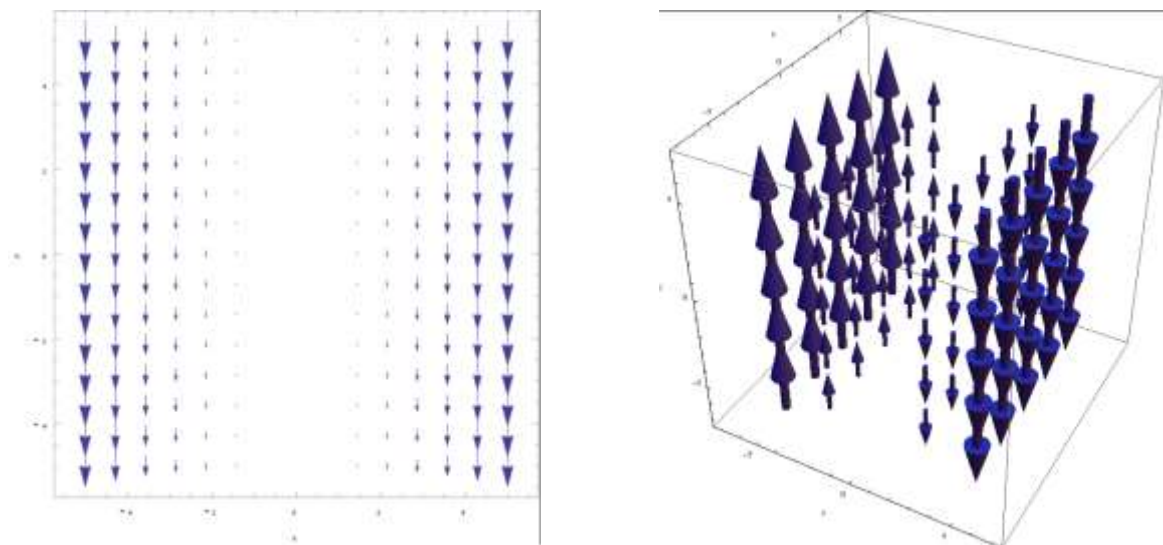


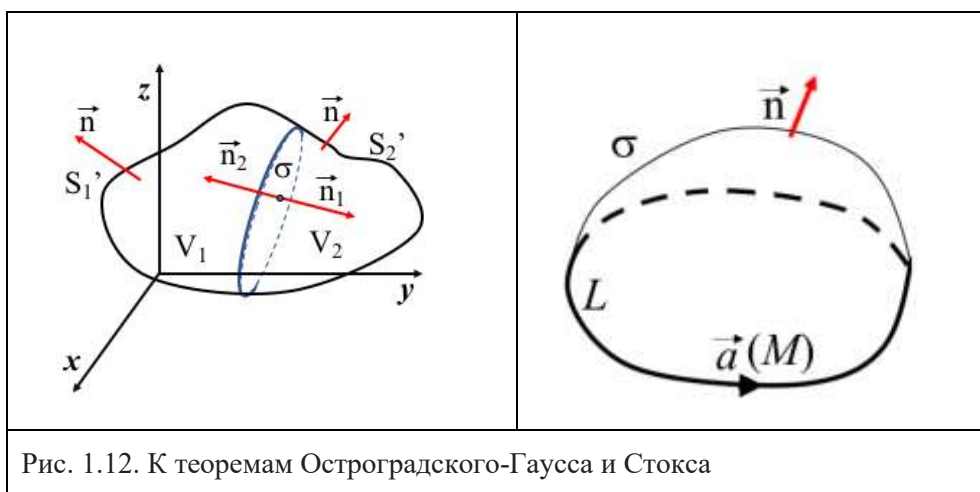
Рис. 1.11. Векторное поле, соответствующее уравнению $F(x,y) = -x^2\mathbf{e}_y$ (левый график) и правый график, где каждый вектор определяет направление и величину $\text{rot}F$.

Теорема Остроградского-Гаусса

Пусть тело V ограничено замкнутой поверхностью S . Тогда для любого векторного поля F выполняется равенство

$$\iiint_V \operatorname{div} F dV = \iint_S \langle F, n \rangle dS$$

То есть интеграл от дивергенции векторного поля F , распространенный по объему V , равен потоку вектора через поверхность S . Применение – задачи электростатики, например задача о напряженности электрического поля равномерно заряженной металлической полости или равномерно заряженного шара.



Теорема Стокса. Пусть координаты вектора $a(M) = P(x, y, z)e_1 + Q(x, y, z)e_2 + R(x, y, z)e_3$ непрерывны и имеют непрерывные частные производные. Тогда циркуляция вектора a по замкнутому контуру L равна потоку ротора этого вектора через любую поверхность S , натянутую на контур L :

$$\oint_L (a, dr) = \iint_S (\operatorname{rot} a, n) d\sigma$$

Предполагается, что ориентация нормали n к поверхности S согласована с ориентацией контура L так, чтобы из конца нормали обход контура в выбранном направлении был виден совершающимся против часовой стрелки. Применение теоремы – задачи с вихревыми течениями, например формирование магнитных полей токами.

Представление функций в виде рядов

Рядом Тейлора функции $f(x)$ бесконечно дифференцируемой в окрестностях точки a называется степенной ряд

$$\sum_{n=0}^{+\infty} \frac{f^{(n)}(a)}{n!} (x - a)^n$$

Аналогично выражается ряд Тейлора для комплексной переменной при условии что функция $w = f(z) = u + iv$ комплексного переменного $z = x + iy$, определенная в некоторой области D комплексной плоскости была дифференцируема в точке $z_0 = x_0 + iy_0$

$$\sum_{n=0}^{+\infty} \frac{f^{(n)}(a)}{n!} (z-a)^n$$

Для случая $a=0$ ряд называется *рядом Маклорена*

$$\sum_{n=0}^{+\infty} \frac{f^{(n)}(0)}{n!} (x)^n$$

Ряды Маклорена некоторых функций.

Экспонента

$$e^x = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{x^n}{n!}$$

Натуральный логарифм для всех $-1 < x \leq 1$

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3!} - \dots = \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^{n-1} x^n}{n}$$

Квадратный корень для всех $|x| \leq 1$

$$\sqrt{1+x} = 1 + \frac{x}{2} - \frac{x^2}{8} + \frac{x^3}{16} - \frac{x^4}{128} \dots = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{(-1)^n (2n)! x^n}{(1-2n)n! 2^n}$$

Синус

$$\sin x = x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \dots = \sum_{n=0}^{+\infty} (-1)^n \frac{x^{2n+1}}{(2n+1)!}$$

Косинус

$$\cos x = 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \dots = \sum_{n=0}^{+\infty} (-1)^n \frac{x^{2n}}{(2n)!}$$

Комплексные числа (от *lat. complex* — совокупный, тесно связанный) — числа вида $a+bi$, где i — мнимая единица, то есть число, для которого выполняется равенство:

Всякое комплексное число состоит из двух компонентов:

- Величина называется *вещественной частью* числа и обозначается a
 - Если $a=0$, то называется *мнимым* или *чисто мнимым* числом. Вместо обычно пишут просто bi
- Величина называется *мнимой частью* числа и обозначается b
 - Если $b=0$, то является вещественным числом. Вместо обычно пишут просто a . Например, комплексный ноль обозначается просто как 0

Противоположным для комплексного числа является число $a-bi$. Например, для числа $a+bi$ противоположным будет число $a-bi$.

Комплексное число называется *сопряженным* к комплексному числу $a+bi$.

Для каждого комплексного числа $a+bi$, кроме нуля, можно найти *обратное к нему* комплексное число $\frac{1}{a+bi}$.

Комплексные числа можно сравнивать (на *равно/не равно*):

означает, что $a+bi = c+di$ (два комплексных числа равны между собой тогда и только тогда, когда равны их вещественные и мнимые части).

Комплексные числа складываются и вычитаются суммированием и вычитанием действительных и мнимых чисел. Для двух комплексных чисел $a+bi$ и $c+di$ запишем

$$\begin{aligned} (a+bi) + (c+di) &= (a+c) + (b+d)i \\ (a+bi) - (c+di) &= (a-c) + (b-d)i \end{aligned}$$

Умножение двух комплексных чисел:

$$(a+bi) * (c+di) = ac + bci + a d i + bdi^2 = (ac-bd) + (bc + a d)i$$

Для комплексных сложений и умножений выполняются следующие правила:

Свойство	Алгебраическая запись для	
	сложения	умножения
Коммутативность (переместительность)	$u + v = v + u$	$u * v = v * u$
Ассоциативность (сочетательность)	$u + (v+w) = (v + u) + w$	$u * (v * w) = (v * u) * w$
Свойство нуля	$u + 0 = u$	$u * 0 = 0$
Свойство единицы	–	$u * 1 = u$
Свойство противоположного элемента	$u + (-u) = 0$	–
Выполнение вычитания через сложение	$u - v = u + (-v)$	–
Дистрибутивность (распределительность) умножения относительно сложения	–	$u * (v+w) = u * v + u * w$

Правила деления комплексных чисел $a+bi$ на $c+di$:

$$\frac{a + bi}{c + di} = \frac{(a + bi)(c - di)}{(c + di)(c - di)} = \frac{ac + bd}{c^2 + d^2} + \left(\frac{bc - ad}{c^2 + d^2} \right) i$$

Комплексные числа можно представить на плоскости с прямоугольной системой координат: числу соответствует точка плоскости с координатами (а также радиус-вектор, соединяющий начало координат с этой точкой). Такая плоскость называется *комплексной*. Вещественные числа на ней расположены на горизонтальной оси, мнимая единица изображается единицей на вертикальной оси; по этой причине горизонтальная и вертикальная оси называются соответственно *вещественной* и *мнимой* осями

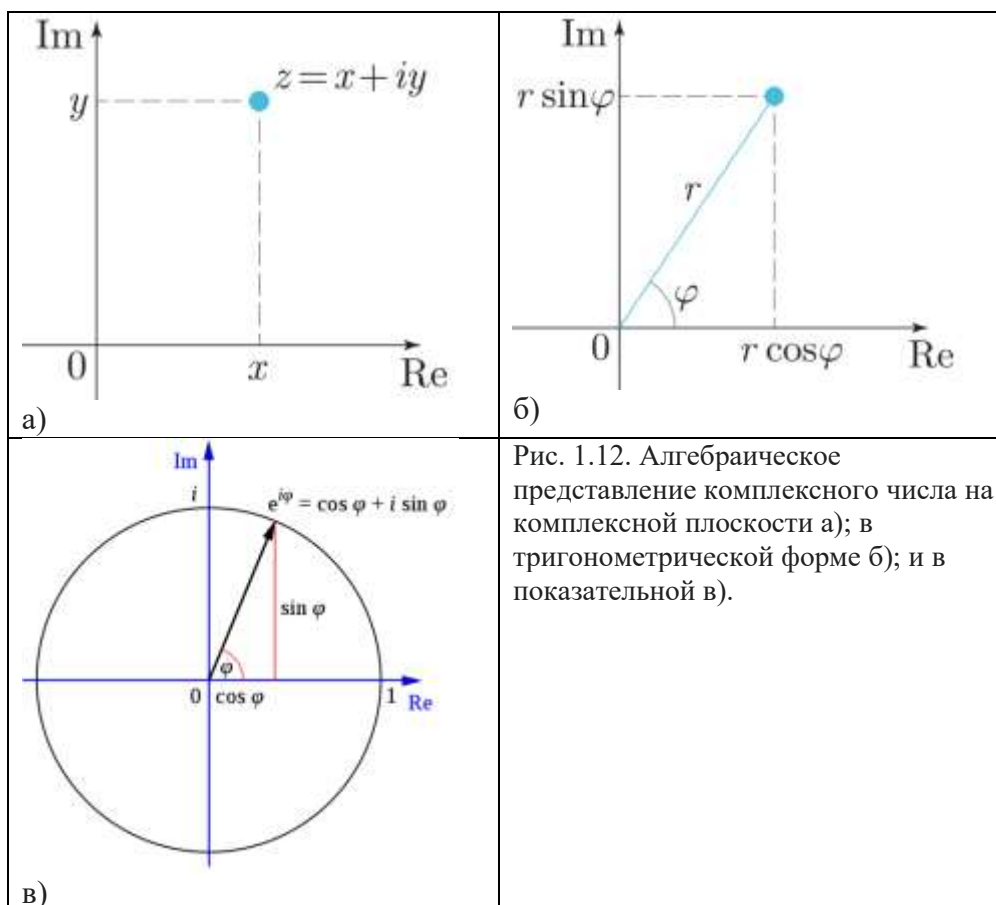


Рис. 1.12. Алгебраическое представление комплексного числа на комплексной плоскости а); в тригонометрической форме б); и в показательной в).

Алгебраическая форма – запись комплексного числа z в виде $x+iy$;

Тригонометрическая форма – если вещественную и мнимую части комплексного числа выразить через модуль и аргумент: $z = r(\cos \varphi + i \sin \varphi)$

Показательная форма. Формула Эйлера связывает комплексную экспоненту с тригонометрическими функциями. Формула Эйлера утверждает, что для любого вещественного числа x выполнено следующее равенство: $e^{i\varphi} = \cos \varphi + i \sin \varphi$.

$e = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{n}\right)^n$ e – основание натурального логарифма $e=2.71828\dots$

Из последнего определения можно записать выражения для $\sin x$ и $\cos x$ как

$$\sin x = \frac{e^{ix} - e^{-ix}}{2i} \quad \cos x = \frac{e^{ix} + e^{-ix}}{2}$$

Задачи

1. Показать, что $\exp(ix)$ можно выразить как $\cos(x) + i\sin(x)$
2. Найти градиент скалярного поля и поверхностные уровни функции
 $u = x - 2y + 3z$
3. Найти наибольшую крутизну (скорость) подъема поверхности $u=x^y$ в точке $M(2,2,4)$
4. Вычислить $\operatorname{div} \mathbf{r}$.
5. Найти ротор вектора $\mathbf{a}=(x+z)\mathbf{e}_1+(y+z)\mathbf{e}_2+(x^2+z)\mathbf{e}_3$
6. Вычислить ротор векторного поля, если это поле задано функцией $F(x,y) = -x\mathbf{e}_2$
7. Показать, что векторное поле $\mathbf{F}$ является потенциальным и найти его потенциал
 $\mathbf{F}(x, y, z) = (3x+yz)\mathbf{e}_1 + (3y+xz)\mathbf{e}_2 + (3z+xy)\mathbf{e}_3$
8. Вычислить напряженность электрического поля вокруг равномерно заряженного шара радиуса R .
9. Вычислить напряженность электрического поля вокруг равномерно заряженного бесконечного цилиндра радиуса R .
10. Вычислить циркуляцию векторного поля $\mathbf{a}=y\mathbf{e}_1+x^2\mathbf{e}_2-z\mathbf{e}_3$ по контуру $L: x^2+y^2=4, z=3$ по теореме Стокса.

Михаил Васильевич Остроградский (Михайло Васильович Остроградський; 1801 Полтавская губерния – 1861 Полтава), российский математик и механик, академик Санкт-Петербургской академии наук (1830), признанный лидер математиков Российской империи в 1830—1860-е годы.

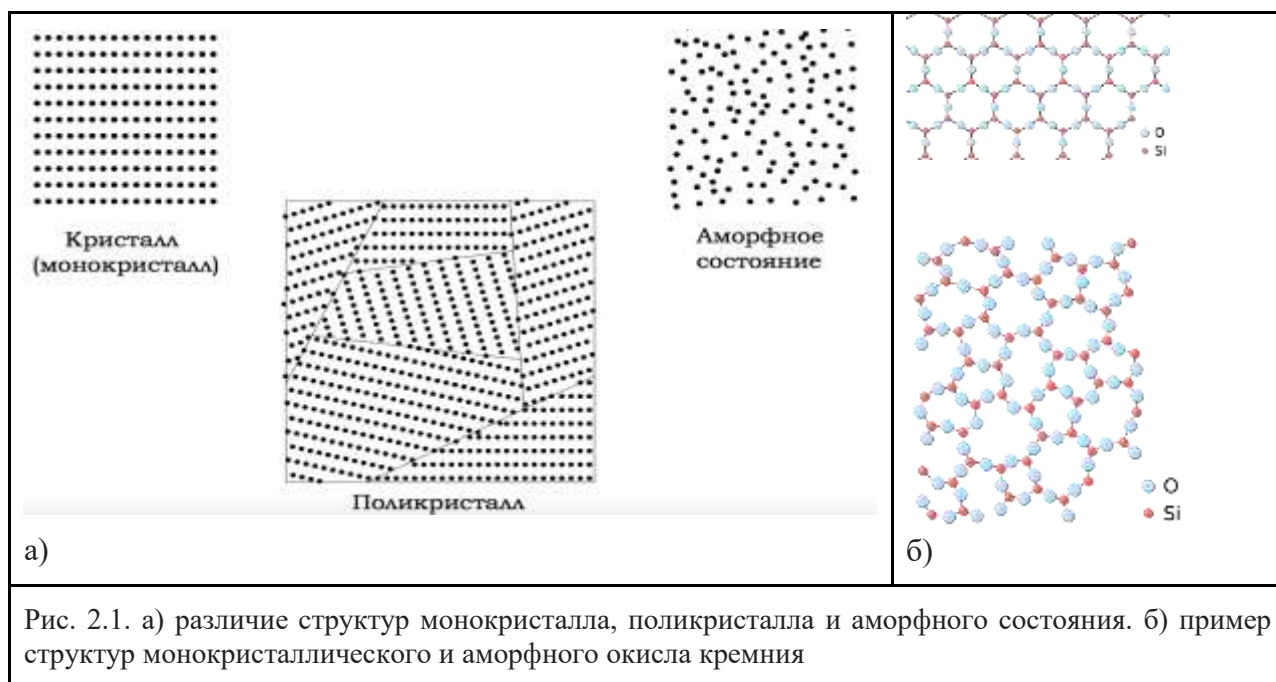
Иоганн Карл Фридрих Гаусс (Johann Carl Friedrich Gauß; 1777 Брауншвейг – 1855 Геттинген) — немецкий математик, механик, физик, астроном и геодезист. Считается одним из величайших математиков всех времён, «королём математиков». Лауреат медали Копли (1838), член Лондонского королевского общества (1804), член Парижской (1820) и Шведской (1821) академий наук, иностранный член-корреспондент (1802) и почётный член (1824) Петербургской академии наук.

Сэр Джордж Габриель Стокс (Sir George Gabriel Stokes; 1819 Ирландия – 1903 Кембридж, Англия) английский математик, механик и физик-теоретик ирландского происхождения. Работал в Кембриджском университете, внёс значительный вклад в гидро- и газодинамику (уравнение Навье-Стокса), в оптику и математическую физику. Член Лондонского королевского общества (1851), его секретарь в 1854—1885 гг. и президент в 1885—1890 гг.

Глава 2. Кристаллическая решетка

Кристаллы (от греч. Κρύσταλλος первоначально — «лед», в дальнейшем — «горный хрусталь»; кристалл) — твердые тела, в которых частицы (атомы и молекулы) расположены закономерно, образуя трёхмерно-периодическую пространственную укладку — *кристаллическую решетку*.

Современное определение кристалла дано Международным союзом кристаллографов: материал представляет собой кристалл, если он имеет преимущественно *острую дифракционную картину*, что определяется синфазным дифракционным рассеянием от структуры с достаточно протяженным дальним порядком. Отметим, что протяженность периодической структуры определяет ширину дифракционных максимумов. Для идеального монокристалла дифракционные пики должны быть бесконечно узкими. Зависимость ширины пика от протяженности периодической структуры позволяет оценивать размеры кристаллитов. Неупорядоченные структуры, например аморфные вещества, имеют только ближний порядок. (Рис. 2.1) Для них характерна размытая структура для первого дифракционного максимума (рассеяние от ближайших соседей) и может быть виден второй еще более размытый максимум. В этом отношении аморфное тело можно рассматривать как жидкость с очень большой (часто бесконечно большой) вязкостью, где движение атомов и молекул происходит крайне медленно.



Кристаллы — твёрдые вещества, имеющие естественную внешнюю форму правильных симметричных многогранников, основанную на их внутренней структуре, то есть на одном из нескольких определённых регулярных расположений составляющих вещество частиц (атомов, молекул, ионов). Кристаллическая структура — это расположение частиц (атомов, молекул, ионов) в кристалле. Будучи индивидуальной для каждого вещества, кристаллическая структура относится к основным физико-химическим свойствам этого вещества. (Рис. 2.2)

Симметрия кристаллов. Геометрически правильные формы многих кристаллов подсказывают, что такие твердые тела образуются повторением одинаковых структурных элементов.

В зависимости от пространственной симметрии, все кристаллические решётки подразделяются на семь *кристаллических систем*. По форме элементарной ячейки они

могут быть разбиты на *шесть сингоний*. Все возможные сочетания имеющихся в кристаллической решётке поворотных осей симметрии и зеркальных плоскостей симметрии приводят к делению кристаллов на *32 группы симметрии*, а с учётом винтовых осей симметрии и скользящих плоскостей симметрии на *230 пространственных групп*.



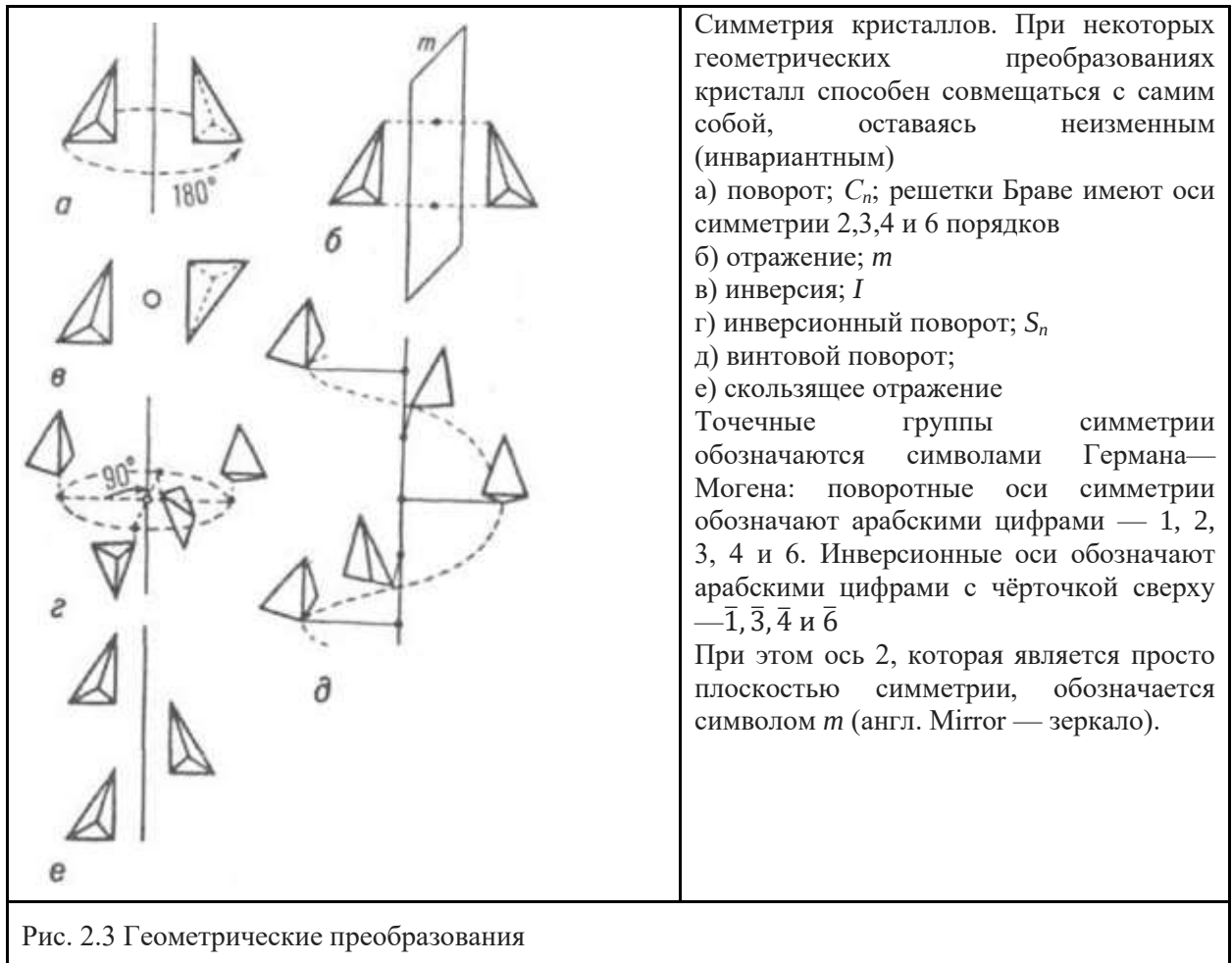
Рис. 2.2. Примеры полиморфных модификаций одинаковых химических элементов и соединений, имеющих разные физико-химические свойства. Слева углерод в виде графита и алмаза, справа диоксид кремния (SiO_2) в виде кварца, тридимита и кристобалита.

Исторически первой классификацией кристаллов было деление на сингонии. *Сингония* (от греч. σύν «согласно, вместе, рядом» + γωνία «угол»; букв. «сходноугольность») — классификация кристаллографических групп симметрии кристаллов и кристаллических решеток в зависимости от системы координат (координатного репера); группы симметрии с единой координатной системой объединяются в одну сингонию. Кристаллы, принадлежащие к одной и той же сингонии, имеют подобные углы и рёбра элементарных ячеек.

В зависимости от соотношения между длинами этих трансляций и углами между ними α, β, γ выделяют *шесть* различных сингоний, которые распадаются на три категории в зависимости от числа равных длин трансляций:

- Низшая категория (все трансляции не равны друг другу)
 - Триклинная: $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
 - Моноклинная: $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
 - Ромбическая: $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
- Средняя категория (две трансляции из трёх равны между собой)

- Тетрагональная: $a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
 - Гексагональная: $a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$
 - Высшая категория (все трансляции равны между собой)
 - Кубическая: $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
- В качестве отдельной сингонии кристаллических решеток можно добавить
 Ромбоэдрическую: $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$



Разбиение на *кристаллические системы* выполняется в зависимости от набора элементов симметрии, описывающих кристалл. Такое деление приводит к **семи** кристаллическим системам, две из которых — тригональная (с одной осью 3-го порядка) и гексагональная (с одной осью 6-го порядка) — имеют одинаковую по форме элементарную ячейку и поэтому относятся к одной, гексагональной, сингонии. Иногда говорят, что гексагональная сингония подразделяется на две подсингонии

Кристаллические системы также разбиваются на три категории, в зависимости от числа осей высшего порядка (осей выше второго порядка).

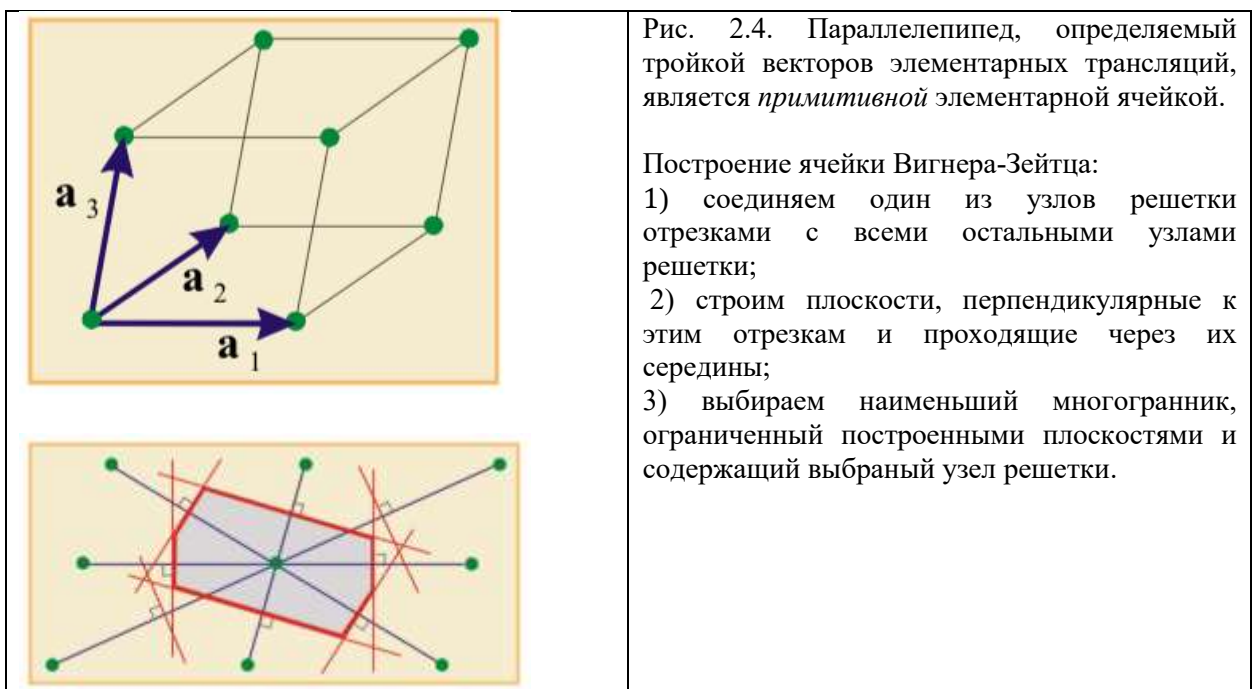
- Низшая категория (нет осей высшего порядка)
 - Триклинная: нет симметрии или только центр инверсии
 $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
 - Моноклиная: одна ось 2-го порядка и (или) плоскость симметрии m
 $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
 - Ромбическая: три взаимно-перпендикулярных оси 2-го порядка и (или) плоскость симметрии m
 $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

- Средняя категория (одна ось высшего порядка)
 - Тетрагональная: одна ось 4-го порядка
 $a=b \neq c, \quad \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
 - Тригональная: одна ось 3-го порядка (она же ромбоэдрическая)
 $a=b=c, \quad \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$
 - Гексагональная: одна ось 6-го порядка
 $a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$
- Высшая категория (несколько осей высшего порядка)
 - Кубическая: четыре оси 3-го порядка
 $a=b=c, \quad \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

Трансляция (от лат. *translatio* — перенос, передача) — преобразование симметрии, в результате которого узел пространственной решетки совпадает с другим ближайшим идентичным узлом. В этом смысле трансляция является частным случаем параллельного переноса. При рассмотрении атомной решетки из произвольной точки решетка имеет тот же вид, что и при рассмотрении из точки r'

$$r' = r + n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3$$

В несколько ином смысле, трансляция — кратчайшее расстояние между одинаковыми узлами. Также употребляются термины *период идентичности*, *период трансляции* или *параметр ряда*. Три некопланарные трансляции задают стороны *примитивной элементарной ячейки* в кристаллической решетке.



Элементарная ячейка — в геометрии, физике твердого тела и минералогии это минимальная ячейка, отвечающая единичной решёточной точке структуры с трансляционной симметрией в 2D, 3D или других размерностях. Существует принципиальное различие между примитивной и элементарной ячейкой при рассмотрении структуры кристалла. *Примитивной ячейкой* называется минимальный воображаемый объём кристалла, параллельные переносы (трансляции) которого в трёх измерениях позволяют построить трёхмерную кристаллическую решётку в целом. *Примитивная ячейка* имеет минимальный объём и содержит один узел решетки. Таким образом при моделировании кристаллических структур оказывается удобнее

использовать именно элементарную ячейку, так как она воспроизводит не только структуру, но в конечном счете и свойства кристалла.

Симметрию, совпадающую с полной симметрией решетки, имеет (*примитивная*) элементарная ячейка *Вигнера-Зейтца*, определяемая как область пространства, все точки которой расположены к данному узлу решетки ближе, чем к любому другому узлу. (Рис. 2.4.)

Объем элементарной решетки вычисляется по формуле:

$$V = (\mathbf{a} \cdot [\mathbf{b} \times \mathbf{c}]) = abc\sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha \cdot \cos\beta \cdot \cos\gamma}$$

Помимо основных трансляций, на которых строится элементарная ячейка, в кристаллической решетке могут присутствовать дополнительные трансляции, называемые *решетками Браве*. *Решетка Браве* — понятие для характеристики кубической решетки относительно сдвигов. Названа в честь французского физика Огюста Браве. Браве были сформулированы 3 правила выбора элементарных ячеек:

- * Симметрия элементарной ячейки должна соответствовать симметрии кристалла.
- * Элементарная ячейка должна иметь максимальное число равных ребер и равных углов.
- * При условии выполнения двух первых правил элементарная ячейка должна иметь минимальный объем.

Решеткой или системой трансляций Браве называется набор элементарных трансляций или трансляционная группа, которыми может быть получена вся бесконечная кристаллическая решетка.

В трёхмерных решетках бывают гранецентрированная (F), объемноцентрированная (I), базоцентрированная (A, ВилиС), примитивная (P) и ромбоэдрическая (R) решетки Браве. Рис. 2.5 и рис. 2.6.

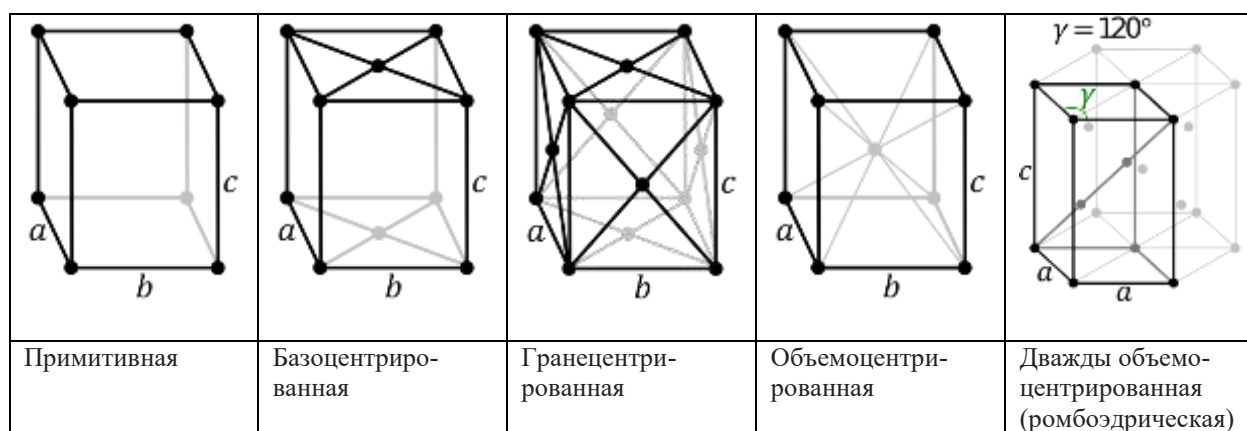


Рис. 2.5. Типы центровок решеток Браве

Сингония	Тип центровки ячейки Браве				
	Примитивная <i>P</i>	Базоцентри- рованная <i>C</i>	Объемоцент- рированная <i>I</i>	Гранеоцентри- рованная <i>F</i>	Дважды объемоцент- рированная
Триклинная (параллелепипед)					

Моноклинная (призма параллелепипедом в основании)					
Ромбическая (прямоугольный параллелепипед)					
Тетрагональная (прямоугольный параллелепипед квадратом в основании)					
Гексагональная (призма основанием правильного центрированного шестиугольника)					
Кубическая (куб)					

Рис. 2.6. Все кристаллические структуры описываются 14 решётками Браве, число которых ограничивается симметрией.

Примитивная систематрансляций состоит из множества векторов (a, b, c) , во все остальные входят одна или несколько дополнительных трансляций. Так в объёмноцентрированную систему трансляций Браве входят четыре вектора $(a, b, c, \frac{1}{2}(a+b+c))$, в гранецентрированную — шесть $(a, b, c, \frac{1}{2}(a+b), \frac{1}{2}(b+c), \frac{1}{2}(a+c))$. Базоцентрированные системы трансляций содержат по четыре вектора: A — вектора $(a, b, c, \frac{1}{2}(b+c))$, B — вектора $(a, b, c, \frac{1}{2}(a+c))$, aC — $(a, b, c, \frac{1}{2}(a+b))$, центрируя одну из граней элементарного объёма. В системе трансляций Браве R дополнительные трансляции возникают только при выборе гексагональной элементарной ячейки и в этом случае в систему трансляций R входят вектора $(a, b, c, \frac{1}{3}(a+b+c), -\frac{1}{3}(a+b+c))$

Пространственная решетка	Базис, содержащий два различных иона	Кристаллическая структура

Рис. 2.7. Образование кристаллической структуры путем присоединения базиса к каждой точке решетки

При описании структуры кристаллов необходимо определить кристаллическую решетку и число формульных единиц приходящихся на элементарную ячейку, определенным образом выбрать кристаллографические оси координат, найти базис и набор операций симметрии, с помощью которого осуществляется перенос кристаллической структуры параллельно самой себе, параметры элементарной ячейки (линейные размеры и углы).

В кристаллах многих металлов и инертных газов базис состоит из одного атома, но известны неорганические и биохимические структуры, базис которых состоит из тысячи и более атомов. Например, интерметаллическое соединение NaCd_2 имеет кубическую ячейку, содержащую 1192 атома. Базис, состоящий из N атомов или ионов, определяется набором N векторов

$$\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a}_1 + y_j \mathbf{a}_2 + z_j \mathbf{a}_3,$$

которые определяют местоположения центров атомов базиса относительно точек решетки, с которой связан базис, при этом атомы базиса удовлетворяют условию: $0 \leq x_j, y_j, z_j \leq 1$ (рис. 2.7)

Положение узлов элементарной ячейки

Положение узлов элементарной ячейки задается координатами, которые выражаются в долях длин векторов $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ при этом начало координат выбирается в вершине угла элементарной ячейки. Начало координат, узел, там находящийся, равно как узлы на расстояниях элементарных трансляций имеют координаты 0 0 0. В кубической решетке центральный узел имеет координаты $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, а узлы в центрах граней $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$; $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$; $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$

Положение и ориентация плоскостей и направлений в кристалле

Положение и ориентация плоскостей в кристалле определяется заданием координат трех атомов, лежащих в этой плоскости. Если каждый из трех атомов находится на одной из трех кристаллографических осей, то положение данной плоскости может быть задано соответствующими координатами атомов по осям в единицах постоянной решетки. Если координаты атомов, определяющих плоскость, (4 0 0), (0 1 0) и (0 0 2), то плоскость может быть записана как 4, 1, 2.

Однако для определения плоскостей в рентгенографическом анализе удобнее использовать для определения плоскостей *индексы Миллера*, которые определяются как:

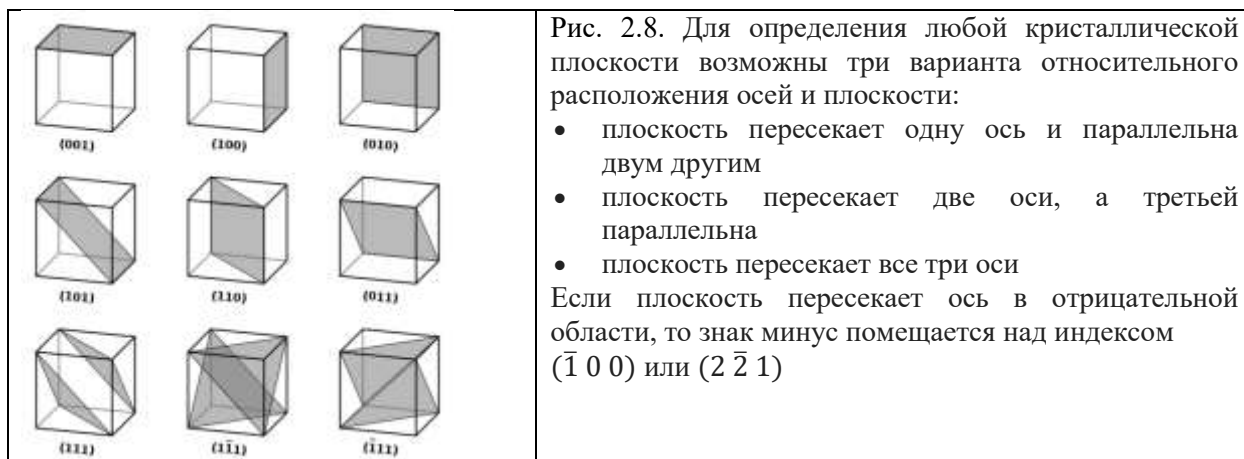
1. Найдем точки, в которых данная плоскость пересекает основные координатные оси (не обязательно декартовой), запишем координаты в единицах постоянной решетки – в данном случае 4, 1, 2;

2. Возьмем обратные значения полученных чисел и приведем к наименьшему целому, кратному каждому из чисел – $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{1}$ и $\frac{1}{2}$. Приведение к наименьшему целому даст обозначение для плоскости 1, 4 и 2, или плоскость в индексах Миллера (1 4 2).

Индексы Миллера выглядят как три взаимно простых целых числа, записанные в круглых скобках: (111), (101), (110)... (Рис. 2.8)

Для кубической симметрии все грани куба имеют схожие индексы Миллера (1 0 0), (0 1 0) и (0 0 1), все это семейство эквивалентных плоскостей часто обозначается как {1 0 0}. Стоит отметить, что плоскость (2 0 0) параллельна плоскости (1 0 0), но отсекает на осях отрезок вдвое меньший, чем плоскость (1 0 0). Таким образом, например, для объемно-центрированной кубической решетки и плоскость (2 0 0) и (1 0 0) проходят через атомы, в то время как в простой кубической только (1 0 0).

Для обозначения направлений в кристалле применяют индексы, представляющие целые числа, относящиеся как компоненты векторы, параллельного данному направлению в соответствующей системе координат $[hkl]$. В кубических кристаллах направление оси запишется как $[1\ 0\ 0]$, отрицательное направление оси y $[0\ \bar{1}\ 0]$. В кубических кристаллах направление $[hkl]$ всегда перпендикулярно плоскости (hkl) , хотя в общем случае это не обязательно.



Простые кристаллические структуры

Простая кубическая структура

Достаточно много химических соединений имеют простую кубическую структуру, однако большинство химических элементов кристаллизуются в более плотные структуры. Из химических элементов только *полоний* имеет кубическую решетку. Полоний — мягкий серебристо-белый радиоактивный металл. Радиоактивный альфа распад: ^{210}Po , $T_{1/2} = 138,376$ суток. Один атом на ячейку, координационное число – 6 (Рис.2.9 а))

Структура хлористого цезия

Структура хлорида цезия: простая кубическая решетка с двухточечным базисом из ионов цезия Cs^+ и хлора Cl^- . В структуре хлористого цезия на элементарную ячейку приходится одна молекула. Базис содержит один атом Cs с координатами 0 0 0 и один атом Cl с координатами $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$

Пространственная решетка – простая кубическая. Каждый атом находится в центре куба и имеет 8 соседей атомов другого сорта в вершинах куба. Координационное число – 8. Кристаллы со структурой типа CsCl (Рис.2.9 б))

Кристалл	a , Å	Кристалл	a , Å
CsCl	4.11	AgMg	3.28
TlBr	3.97	LiHg	3.29
Tl I	4.20	AlNi	2.88
CuPd	2.99	BeCu	2.70

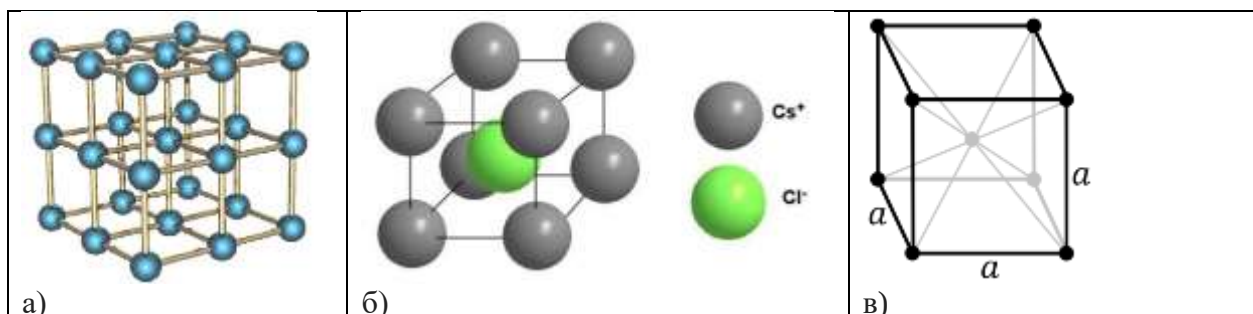


Рис. 2.9. Элементарная и примитивная ячейки: а) простая кубическая решетка полония координаты Po 0 0 0; б) хлористого цезия. Координаты Cs 0 0 0 и $\text{Cl} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$; в) объемно-центрированная решетка (щелочные металлы)

Объемно-центрированная решетка(ОЦК)

Основу ОЦК-решетки составляет элементарная кубическая ячейка, с которой положительно заряженные ионы металла находятся в вершинах куба, и еще один атом в центре его объема, т.е. на пересечении его диагоналей. Такой тип решетки имеют Fe, Cr, V, W, Na, Ки другие щелочные металлы. Количество атомов на элементарную ячейку – 2 (Рис.2.9 в))

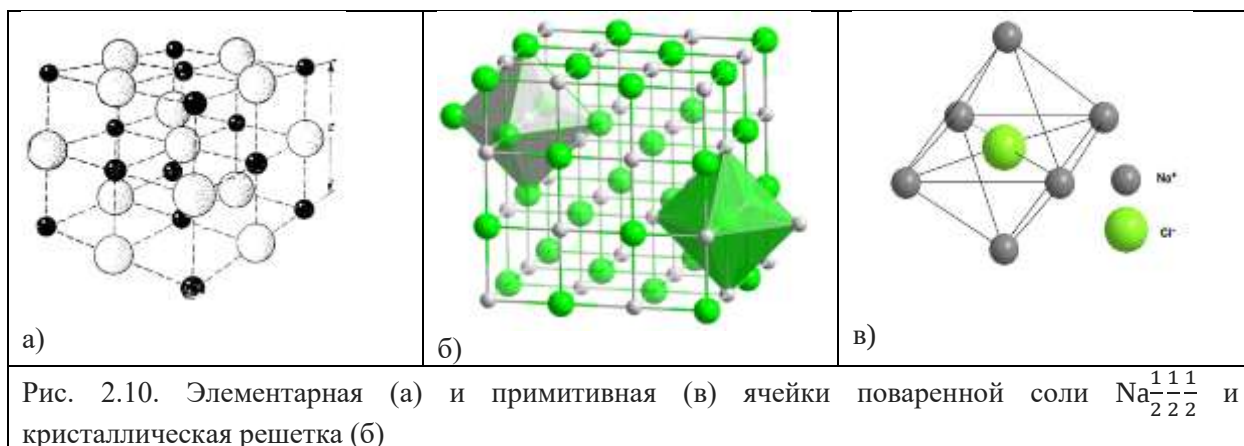
Гранецентрированная кубическая решетка(ГЦК)

Структура хлористого натрия.

Кристаллической структурой хлористого натрия является гранецентрированная кубическая решетка, базис которой состоит из иона Na^+ с координатами 0 0 0 и иона Cl^- с координатами $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$. Элементарная ячейка имеет четыре молекулы NaCl с координатами

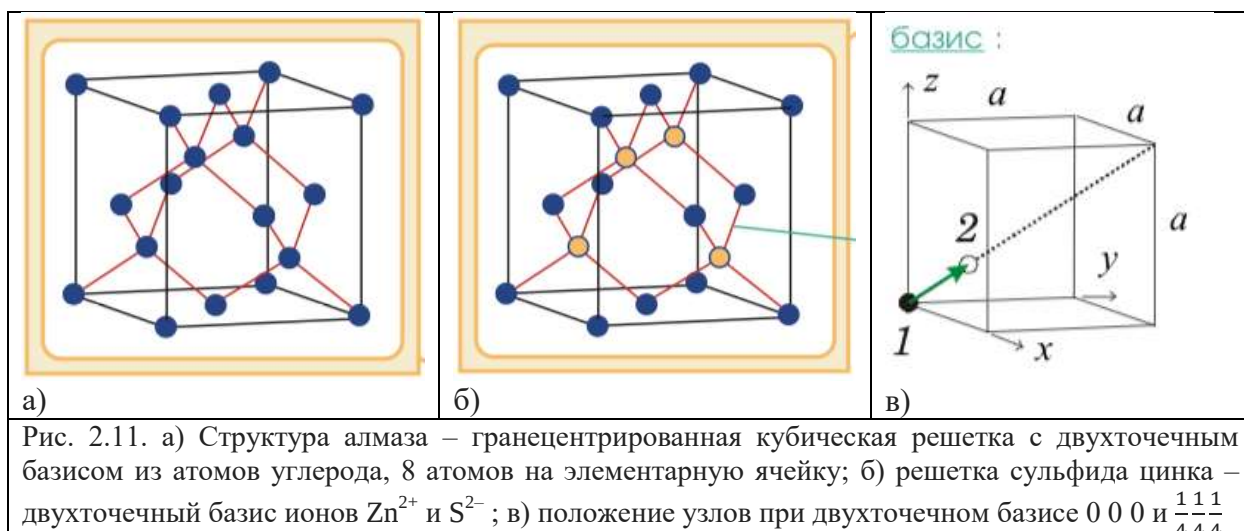
атомов Na: $0\ 0\ 0$; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\ 0$; $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$; $0\ \frac{1}{2}\frac{1}{2}$
 Cl: $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$; $0\ 0\ \frac{1}{2}$; $0\ \frac{1}{2}\ 0$; $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$

Каждый ион имеет шесть соседей – ионов другого атома. Упаковка плотная с координационным числом 6. (Рис. 2.10 а) и б))



Кристаллы со структурой NaCl

Кристалл	a , Å	Кристалл	a , Å
LiH	4.08	AgBr	5.77
NaCl	5.63	MgO	4.20
KCl	6.29	MnO	4.43
PbS	5.92	KBr	6.59



Возможны варианты расположения в гранецентрированной кубической решетке одинаковых или разных атомов с двухточечным базисом. Общее количество атомов в такой структуре – 8. Для случая атомов углерода в алмазе – 8 атомов, для цинковой обманки – 4 молекулы. Координационное число – 4. (Рис. 2.11)

Плотные упаковки

Гранецентрированная кубическая решетка

Из элементов ГЦК решетку имеют Fe, Al, Cu, Ni, Pb и другие металлы. Атомы в ГЦК решетке расположены в вершинах куба и центре всех граней. Для ГЦК решетки, состоящей из одинаковых атомов, координационное число (ближайших соседей) равно 12, 4 атома на элементарную ячейку (рис. 2.12 а)

Гексагональная плотная упаковка (ГПУ)

В гексагональной решетке атомы расположены в вершинах и центре шестигранных оснований призм, а три атома – в средней плоскости призмы. На элементарную ячейку гексагональной плотноупакованной решетки приходится шесть атомов ($3 + (1/6) \times 12 + (1/2) \times 2 = 6$). Число ближайших соседей – 12. Для гексагональной плотной упаковки соотношение c/a часто отличается от теоретического 1.63 (Рис. 2.12 в))

Из элементов ГПУ решетку имеют многие металлы: Mg, Zn, Cd, Be, Os и др.

Кристалл	a , Å	c , Å	c/a	Кристалл	a , Å	c , Å	c/a
He	3.57	5.83	1.63	Zn	2.66	4.95	1.86
Be	2.29	3.58	1.56	Cd	2.98	5.62	1.89
C (графит)	2.46	6.71	2.73	Re	2.76	4.46	1.62
Mg	3.21	5.21	1.62	Os	2.74	4.32	1.58

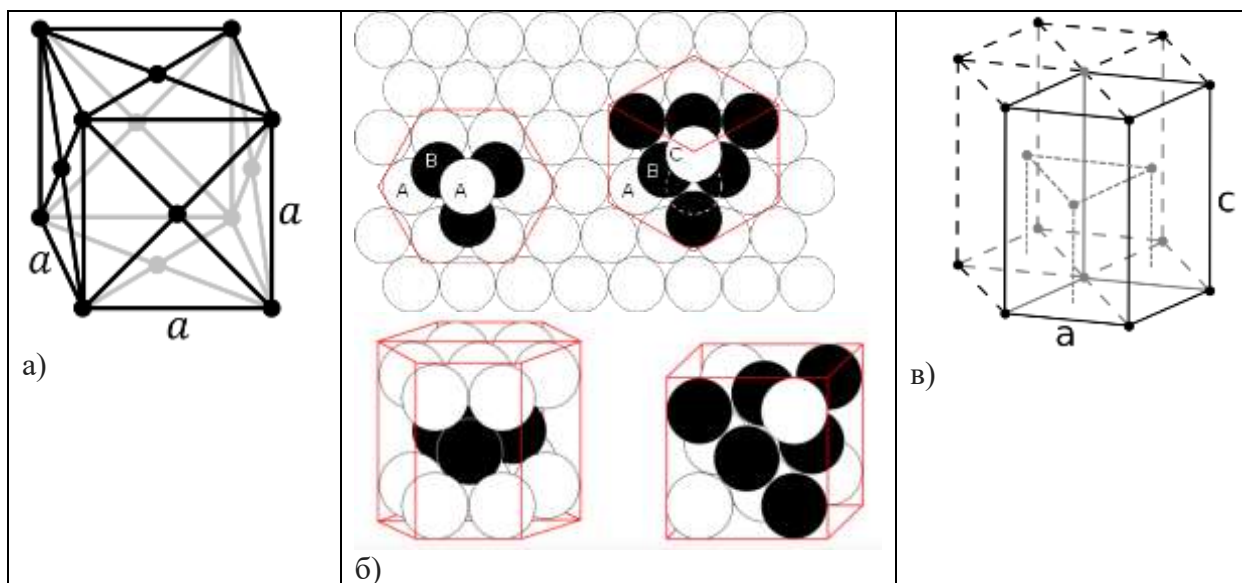


Рис. 2.12. Плотные упаковки – гранецентрированная кубическая а) и гексагональная плотноупакованная решетка в); упорядочение плотных слоев в ГПУ и ГЦК решетках б).

Для плотных упаковок чередование слоев следующие:

ГЦК А В С А В С А В С (уровни совпадают через два)

ГПУ А В А В А В А В А (уровни совпадают через один) Рис.2.12 б)

Плотность упаковки представляет собой отношение суммарного объема, занимаемого собственно атомами в кристаллической решетке, к ее полному объему. Различные типы кристаллических решеток имеют разную плотность упаковки атомов. Теоретическая

плотность плотной упаковки определится как $\frac{\pi}{3\sqrt{2}} \cong 0.74048$. Это соотношение было доказано Гауссом.

Таким образом в ГЦК и ГПУ решетках атомы занимают 74 % всего объема кристаллической решетки, а межатомные промежутки («поры») 26 %. В ОЦК решетке атомы занимают 68 % всего объема, а «поры» 32 %. Простая кубическая решетка имеет плотность заполнения ~52% или $\pi/6$.

Компактность решетки зависит от особенностей электронной структуры металлов и характера связи между их атомами. От типа кристаллической решетки сильно зависят свойства металла.

Задачи:

1. Сколько атомов содержится в примитивной ячейке алмаза?
2. Какова длина вектора примитивной трансляции структуры алмаза в Å?
3. Доказать, что угол между тетраэдрическими связями в алмазе равен $109^{\circ}28'$.
4. Сколько атомов содержится в гранецентрированной кубической элементарной ячейке?
5. Рассчитать плотность заполнения в ГЦК и ОЦК решетках.

Юджин Вигнер или **Енё Пал Вигнер** (*Wigner Jenő Pál*; 1902 Будапешт, Венгрия – 1995, Принстон, США) – американский физик и математик венгро-еврейского происхождения, лауреат Нобелевской премии по физике в 1963. Вигнер знаменит тем, что положил основы теории симметрий в квантовой механике, а также исследованиями атомного ядра. Член Национальной академии наук США (1945), иностранный член Лондонского королевского общества (1970)

Фредерик Зейтц (*Frederick Seitz*, 1911 Сан-Франциско, США – 2008, Нью Йорк, США) — американский физик, один из пионеров физики твердого тела. В 1962—1969 годах являлся президентом Национальной академии наук США, член Академии (1951).

Огюст Браве (*Auguste Bravais*; 1811, Анноне, Франция – 1863, Ле-Шене, Франция) — французский физик, один из основателей кристаллографии.

Уильям Хеллоуз Миллер (*William Hallows Miller*; 1801—1880)— валлийский учёный-геолог, минералог, заложивший основы современной кристаллографии. Лауреат Королевской медали. Член Лондонского королевского общества (1838), член-корреспондент Петербургской академии наук (1864), Парижской академии наук (1870).

Глава 3. Методы исследования кристаллических решеток

В восемнадцатом веке было определено, что положение в пространстве граней кристаллов определяется целыми числами. В 1824 г Зилбер из Фрайбурга предположил, что элементарные составляющие кристаллов атомы, которые являются маленькими сферами, для которых он ввел эмпирический закон взаимодействия с учетом как сил притяжения, так и отталкивания на малых расстояниях. Действительно, увидеть взаимное расположение атомов и ионов в кристаллах до последнего времени не удавалось, однако первые экспериментальные подтверждения периодичности расположения атомов в узлах решетки начались после открытия рентгеновских лучей.

Рентгеновское излучение X-Ray— электромагнитные волны, энергия фотонов которых лежит между ультрафиолетовым излучением и гамма-лучами (от ~ 100 эВ до $\sim 1\text{МэВ}$, $100\text{-}10^{-2}\text{\AA}$). Были открыты в 1895 году Вильгельмом Конрадом Рентгеном

Рентгеновские лучи возникают при сильном ускорении заряженных частиц (*тормозное излучение*), либо при высокоэнергетических переходах в электронных оболочках атомов или молекул. Оба эффекта используются в рентгеновских трубках. Основными конструктивными элементами таких трубок являются металлические катод и анод. В рентгеновских трубках электроны, испущенные катодом, ускоряются под действием разности электрических потенциалов между анодом и катодом (при этом рентгеновские лучи не выпускаются, так как ускорение слишком мало) и ударяются об анод, где происходит их резкое торможение. При этом генерируется тормозное излучение в рентгеновском диапазоне с непрерывным спектром и одновременно выбиваются электроны из внутренних электронных оболочек атомов анода. На пустые места (вакансии) в оболочках переходят другие электроны атома из его внешних оболочек, что приводит к испусканию рентгеновского излучения с характерным для материала анода линейчатым спектром энергий (*характеристическое излучение*, открыто Чарльзом Баркла, частоты характеристического излучения определяются законом Мозли ($\sqrt{f} = A(Z - B)$), где Z — атомный номер элемента анода, A и B — константы для определённого значения главного квантового числа электронной оболочки).

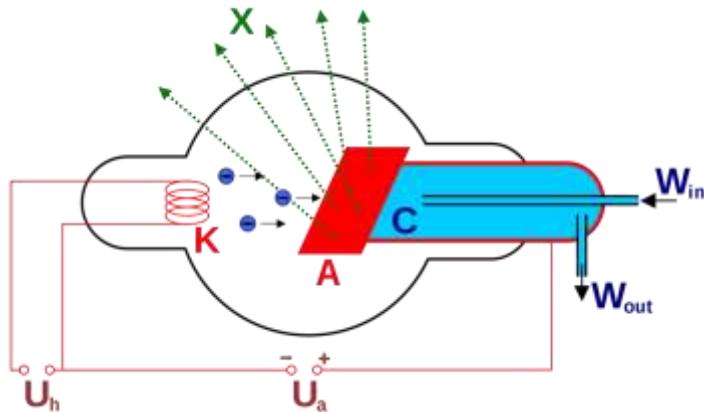


Рис. 3.1 Схема работы рентгеновской трубки, К – катод, А – анод, С– охлаждение с подводом воды – W_{in} и ее оттоком – W_{out} , питание цепи накала катода – U_h и ускоряющее напряжение – U_a .

Длины волн *характеристического рентгеновского излучения*, соответствующего переходу $K\alpha_1$ ($L_3 \rightarrow K$)

Элемент	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Zr	Mo	Ag	W
$\lambda, \text{\AA}$	2.290	1.936	1.789	1.658	1.541	0.786	0.709	0.559	0.209

Тормозное излучение – электромагнитное излучение, испускаемое заряженной частице (в нашем случае электроном) при ее рассеянии (торможении) в электрическом поле (ядер вещества анода). Согласно классической электродинамике, интенсивность тормозного

излучения пропорциональна квадрату ускорения заряженной частицы. Так как ускорение обратно пропорционально массе частицы, то в одном и том же поле тормозное излучение легкой заряженной частицы — электрона будет в миллионы раз мощнее излучения протона ($I \sim a^2 \sim 1/m^2$). Поэтому чаще всего наблюдается и практически используется тормозное излучение, возникающее при рассеянии электронов на электростатическом поле атомных ядер и электронов; такова, в частности, природарентгеновских лучей в рентгеновских трубках и гамма-излучения, испускаемого быстрыми электронами при прохождении через вещество.

Синхротронное или *магнитотормозное излучение* – электромагнитное излучение, испускаемое заряженными частицами, движущимися с релятивистскими скоростями по траекториям, искривленным магнитным полем. Релятивистская частица – это частица с кинетической энергией движения $E \gg mc^2$, излучение которой в области высоких гармоник обладает практически непрерывным спектром и сосредоточено в направлении мгновенной скорости в узком конусе с углом раствора $\varphi \sim mc^2/E$. Максимум излучения такой частицы, движущейся в магнитном поле H , перпендикулярном вектору скорости частицы, приходится на частоту

$$f_m = \frac{eH}{4\pi mc} \left(\frac{E}{mc^2} \right)^2 = 1.4 \cdot 10^6 H \left(\frac{E}{mc^2} \right)^2 \text{ Hz}$$

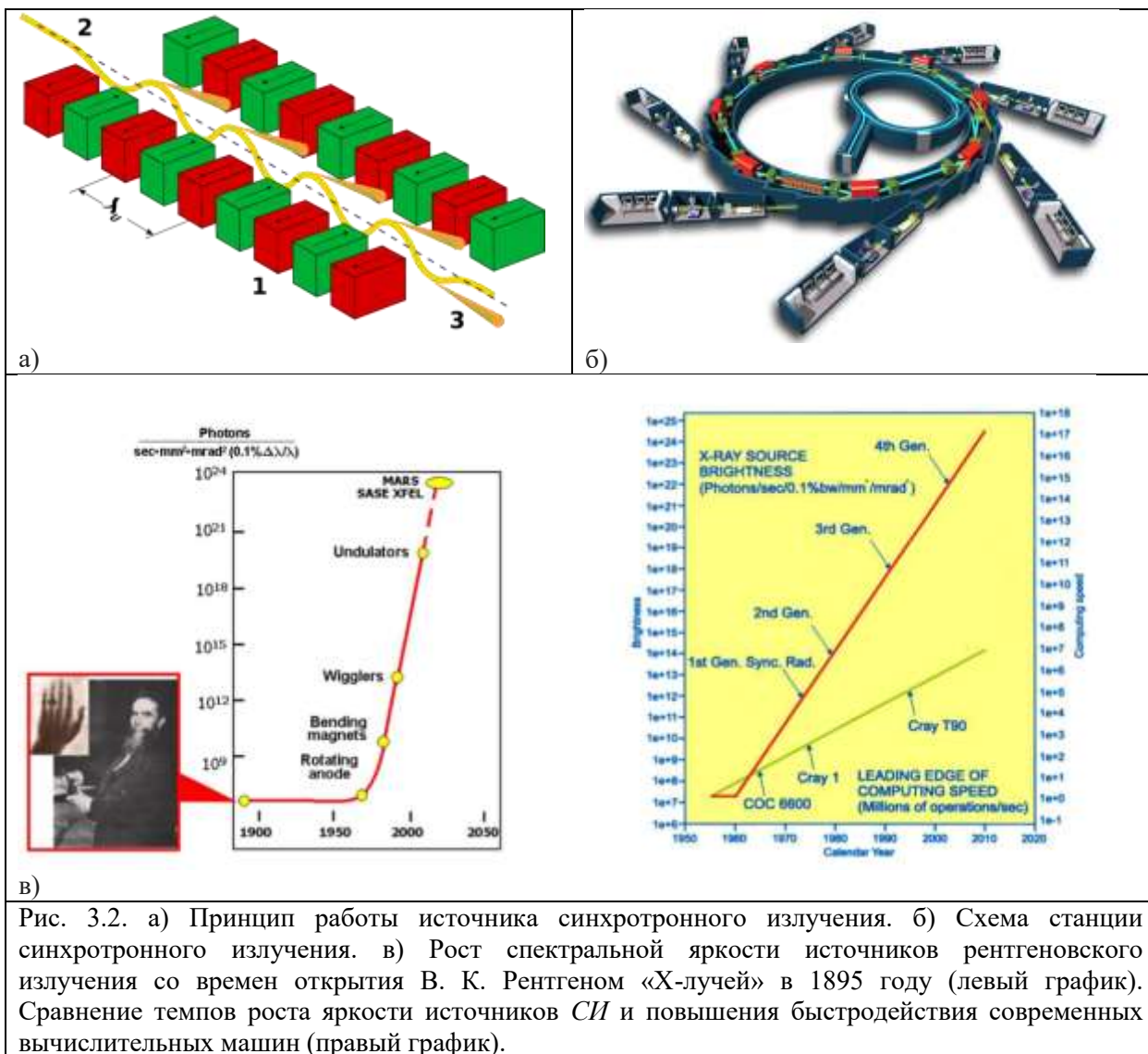


Рис. 3.2. а) Принцип работы источника синхротронного излучения. б) Схема станции синхротронного излучения. в) Рост спектральной яркости источников рентгеновского излучения со времен открытия В. К. Рентгеном «Х-лучей» в 1895 году (левый график). Сравнение темпов роста яркости источников СИ и повышения быстродействия современных вычислительных машин (правый график).

При этом мощность излучения релятивистской частицы пропорциональна квадрату энергии при постоянном магнитном поле

$$-\frac{\partial E}{\partial t} = \frac{2e^4}{3m^4c^7} H^2 E^2 = 0.98 \cdot 10^{-3} H^2 \left(\frac{E}{mc^2} \right)^2 \text{ eV/s}$$

Источники синхронного излучения (СИ) сильно улучшили временное разрешение рентгеновских исследований. С момента открытия рентгеновских лучей развитие шло по эволюционному пути улучшения параметров рентгеновских источников. За 60 лет яркость была увеличена примерно в 200 раз благодаря тому, что сделали вращающийся анод и научились хорошо фокусировать электронный пучок. А потом начался этап революционного развития и это было связано с применением и усовершенствованием источников синхротронного излучения. Ускорительное сообщество целенаправленно уменьшало эмиттанс (размеры пучка электронов), увеличивало число полюсов и т. д. И за каждые 10 лет яркость источников СИ повышалась на три порядка.

Таким образом рентгеновское излучение с момента открытия и до настоящего времени остается одним из основных инструментов для изучения строения кристаллических структур.

Экспериментальные методы с использованием рентгеновских лучей

Первый метод – *рентгено-флуоресцентный* (спектральный) анализ – метод элементного анализа веществ и материалов. В основе метода лежит явление фотоэффекта, связанное с выбиванием электронов из внутренних оболочек атомов при их облучении рентгеновскими квантами. Частоты квантов высвечивания при переходе электронов с внешних на внутренние оболочки дают информацию о находящихся в образце элементах, а интенсивность излучения – о количестве этого элемента.

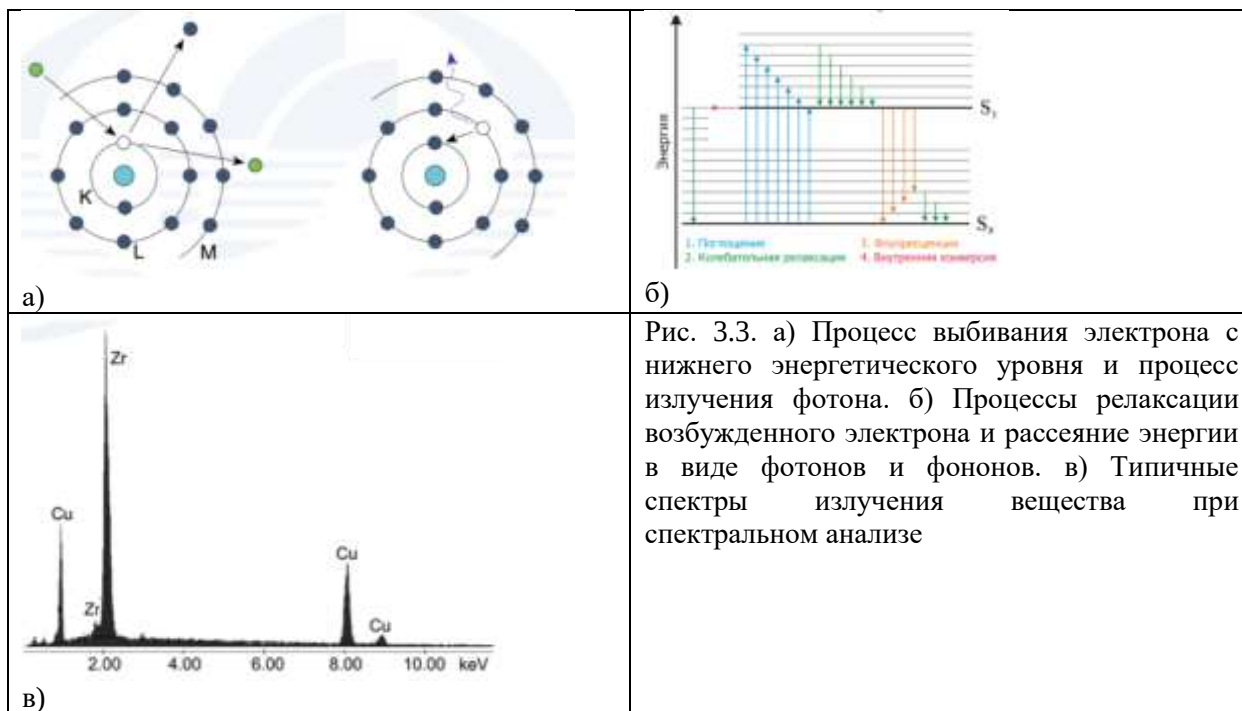
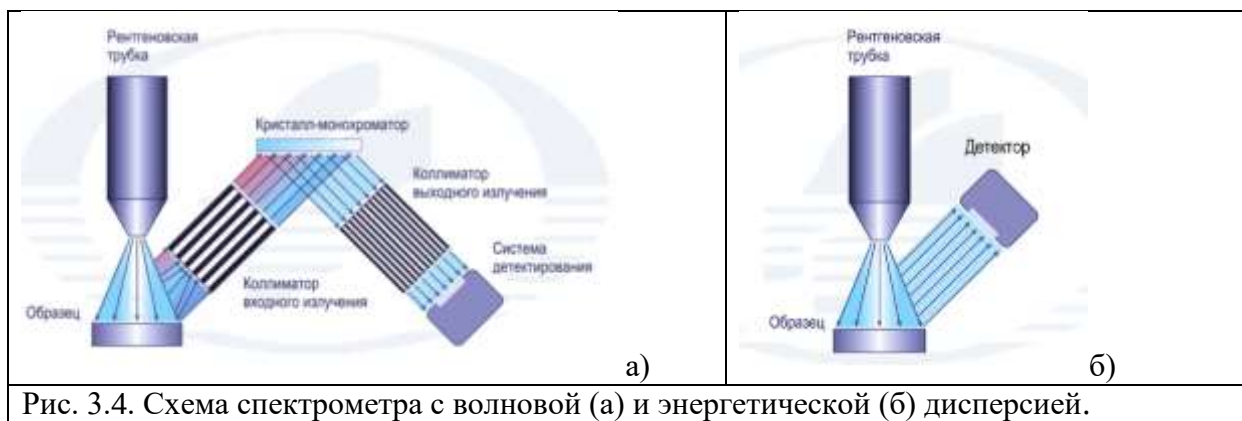


Рис. 3.3. а) Процесс выбивания электрона с нижнего энергетического уровня и процесс излучения фотона. б) Процессы релаксации возбужденного электрона и рассеяние энергии в виде фотонов и фононов. в) Типичные спектры излучения вещества при спектральном анализе

Спектрометры анализаторы делятся на два типа – спектрометры с волновой дисперсией (wavelength-dispersivespectrometers - WDS) и спектрометры с энергетической дисперсией (energy-dispersivespectrometers - EDS) (Рис.3.4). В спектрометрах с волновой дисперсией для выделения вторичного излучения с той или иной длиной волны используется дифракция рентгеновского излучения на кристаллической решетке. Они обладают высокой способностью к разделению спектральных линий, а значит к точному анализу сложных многокомпонентных веществ.



В спектрометрах с энергетической дисперсией для регистрации вторичного излучения используются специальные детекторы, электрический сигнал которых пропорционален энергии рентгеновского излучения. Такая система регистрации имеет значительную степень наложения соседних спектральных линий, что осложняет анализ многокомпонентных веществ и снижает точность.

Рентгеноструктурный анализ — метод исследования кристаллической структуры вещества по распределению в пространстве и интенсивностям рассеянного на анализируемом объекте рентгеновского излучения.

Экспериментальное подтверждение факта периодичности атомов в кристаллической структуре было сделано в работе Лауэ «Интерференция рентгеновских лучей» 8 июня 1912 года, где была изложена теория дифракции рентгеновских лучей на периодическом атомном ряду и сообщалось о первых наблюдениях дифракции рентгеновских лучей. Первыми расшифрованными кристаллическими структурами были KCl, NaCl, KBr и KI (1913 год англичане отец и сын У.Г.Брэгг и У.Л.Брэгг).

В основе метода РСА лежит закон Вульфа-Брэгга, определяющий условие дифракции рентгеновских квантов на кристаллах. Закон Брэгга объясняется изменением направления падающих лучей за счет дифракции. Наблюдение дифрагированных пучков возможно для случая отражения от параллельных атомных плоскостей падающих волн с их взаимным усилением при интерференции. Направления, в которых луч усиливается за счет интерференции, определяются условием (Вульфа-Брэгга):

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

что определяется как разность хода равной целому числу длин волн, в то время как волна гасится для полуволн длины волн. Рис. 3.5.

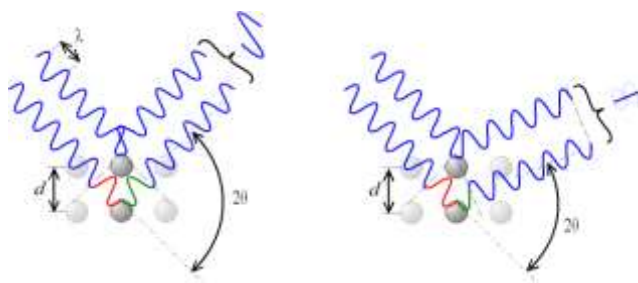


Рис. 3.5. Брэгговская дифракция. Падающая волна последовательно отражается от каждого слоя периодической структуры; все отражённые лучи когерентны и идут в одном направлении, что позволяет им интерферировать.

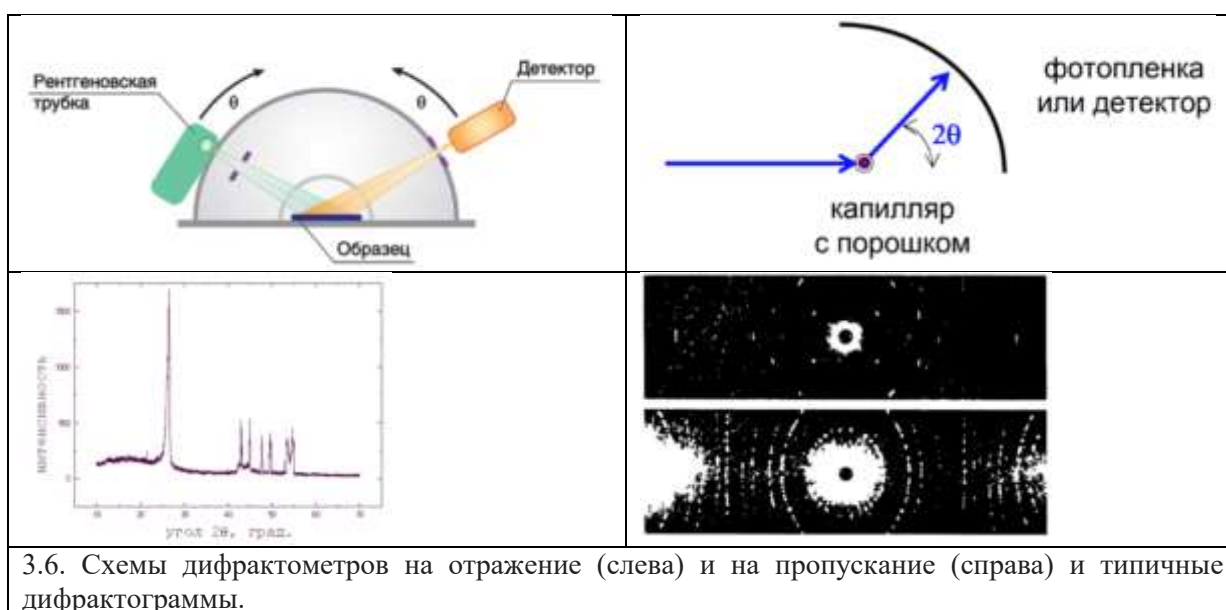
Брэгговское отражение имеет место только для длин волн $\lambda \leq 2d$, и при характерных масштабах расстояний между атомными плоскостями порядка нескольких ангстрем, длины волн для Брэгговской дифракции должны иметь такой же порядок.

Рентгенофазовый анализ – идентификация различных кристаллических фаз и определение их относительных концентраций в твердом теле на основе анализа дифракционной картины.

Наиболее распространенный вид дифрактометрических исследований – идентификация фаз и количественный анализ фазового состава образца. Каждой фазе образца соответствуют свои пики дифракции рентгеновского излучения. Остроконечные пики получаются от кристаллических фаз образца, а нелинейный фон – от аморфной фазы.

Дифрактограмма содержит пики от всех фаз образца независимо от их числа. По положению пиков дифрактограммы определяют, какие кристаллические фазы присутствуют в образце т.е. происходит идентификация фаз. (Рис. 3.6)

Идентификация достигается путем нахождения в базе данных таких же рентгеновских пиков, как на дифрактограмме исследуемого образца. По высоте (интенсивности) пиков производят количественный анализ кристаллических фаз, то есть определяют концентрацию каждой кристаллической фазы образца. По интенсивности нелинейного фона определяют суммарное содержание аморфных фаз.



3.6. Схемы дифрактометров на отражение (слева) и на пропускание (справа) и типичные дифрактограммы.

Дифрактометры классифицируют:

- по источникам излучения:
 - рентгеновские;
 - синхротронные;
 - нейтронные
- по исследуемым образцам:
 - порошковые;
 - монокристалльные;
 - специальные
- по способу регистрации излучения:
 - фотометоды;
 - фотоэлектронные умножители;
 - полупроводниковые детекторы

По поводу источников поговорим немного позднее, сейчас обсудим возможность исследовать виды образцов.

Порошковые дифрактометры –исследовательские приборы, в которых дифрагированные лучи фиксируются счетчиками излучения, хотя первоначально применялась фиксация на фотобумаге и фотопластинках, с их помощью исследуют поликристаллические образцы или монокристаллические, в виде порошков. Для

получения информации о кристаллической решетки используются два вида съемки – не *отражение* (по Бреггу-Брентано) и на *пропускание* (по Дебаю-Шереру) (Рис. 3.6).

Для изучения симметрии монокристаллических образцов используется *метод Лауэ* — простейший метод получения рентгенограмм от монокристаллов. Кристалл в эксперименте Лауэ неподвижен, а используемое рентгеновское излучение имеет *непрерывный* спектр. Каждая отражающая плоскость выбирает из падающего пучка излучение с той длиной волны, которая удовлетворяет закону Брэгга $2d\sin\theta = n\lambda$ (Рис. 3.7)

Расположение дифракционных пятен на лауэграммах зависит от симметрии кристалла и его ориентации относительно падающего луча. Метод Лауэ позволяет установить принадлежность исследуемого кристалла к одной из 11 лауэвских групп симметрии и ориентировать его (т. е. определять направление кристаллографических осей) с точностью до нескольких угловых минут. По характеру пятен на лауэграммах и особенно появлению астеризма можно выявить внутренние напряжения и некоторые др. дефекты кристаллической структуры. Методом Лауэ проверяют качество монокристаллов при выборе образца для его более полного структурного исследования.

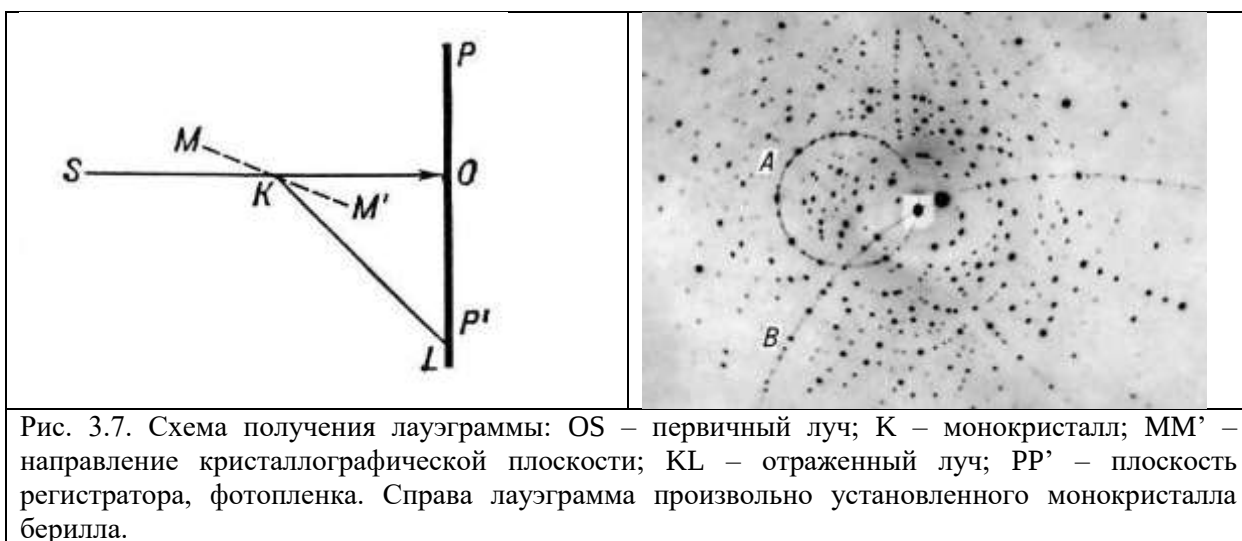


Рис. 3.7. Схема получения лауэграммы: OS – первичный луч; K – монокристалл; MM' – направление кристаллографической плоскости; KL – отраженный луч; PP' – плоскость регистратора, фотопленка. Справа лауэграмма произвольно установленного монокристалла берилла.

Астеризм (от греч. *aster* — звезда), размытие в определённых направлениях интерференционных пятен на лауэграммах — рентгенограммах, полученных от неподвижного деформированного монокристалла при освещении его непрерывным спектром рентгеновых лучей.

Разные источники излучения.

Как уже отмечалось выше, для исследования структуры твердых тел необходимо использовать частицы с длиной волны порядка межатомного расстояния в кристаллах, т.е. порядка одного ангстрема $\sim 10^{-10}$ м. Это могут быть нейтральные частицы, как-то фотоны или нейтроны, так и заряженные частицы – электроны и протоны. Рассмотрим особенности применения таких частиц для исследований.

X-Ray. Выше мы рассмотрели основные методы изучения структуры кристаллов с помощью фотонов – электромагнитных волн рентгеновского энергетического диапазона. Энергию кванта рентгеновского излучения можно определить по его длине волны λ : $\varepsilon = hf = hc/\lambda$, h – постоянная Планка $= 6.62 \cdot 10^{-34}$ Дж*с. Для фотонов соотношение энергии и длины волны есть:

$$\lambda(\text{\AA}) = \frac{12.4}{\varepsilon(\text{keV})}, \text{ т.е. для излучения рентгеновских лучей с длиной волны в 1 ангстрем}$$

требуется ускоряющее напряжение для электронов на рентгеновской лампе в несколько десятков киловольт. Рентгеновские лучи с длиной волны порядка 1 $\text{\AA}$ испытывают Брегговское интерференционное рассеяние на атомах кристаллической решетки. Для

оптических волн с длиной волны в $\sim 5000 \text{ \AA}$ (зеленый свет) суперпозиция упруго рассеянных отдельными атомами волн приводит к обычному оптическому преломлению.

Рассеяние нейтронов.

Как хорошо известно из атомной физики, что любой движущейся частице соответствует де-Бройлевская волна, длина волны которой определяется энергией этого движения: $\varepsilon_n = h^2 / (2m_n \lambda^2)$

Или длина волны нейтронов связаны и их энергией (или температурой) как:

$$\lambda(\text{\AA}) = \frac{0.29}{[\varepsilon(\text{eV})]^{1/2}} = \frac{30}{[T(\text{K})]^{1/2}}$$

Обычно источниками нейтронов для научных исследований служат реакторы ядерного деления и высокоэнергетические ускорители частиц. В ядерных реакторах источником нейтронов является процесс деления тяжелых ядер ^{233}U , ^{235}U , ^{239}Pu – распадные процессы радиоактивных элементов. Уменьшение энергии (понижение температуры) горячих нейтронов производится в модераторах до комнатных температур (вода, тяжелая вода, графит: охлаждение до длин волн $\lambda \sim 1.5 \text{ \AA}$) и до более низких температур (жидкий дейтерий – $\lambda \sim 5 \text{ \AA}$).

Другой способ рождения нейтронных пучков связан с созданием пучка высокоэнергетичных протонов при ускорении ядер атомов водорода в ускорителях и его последующем взаимодействием с тяжелыми атомами мишени (Ta, W, Hg, Pb, Pb-Bi, Th, U). В основе такого метода лежит явление множественного образования нейтронов в веществе адронами и ядрами высоких энергий за счет реакции расщепления тяжелых ядер и последующего размножения нейтронов в каскадном процессе взаимодействия вторичных высокоэнергетичных частиц с ядрами мишени.

Однако нейтроны, несмотря на существенно более сложное оборудование по сравнению с рентгеновскими трубками, обладают принципиальным преимуществом при изучении структур магнитных кристаллов. Благодаря наличию у нейтронов магнитного момента они взаимодействуют с «магнитными» электронами твердого тела.

В этих же протонных ускорителях при использовании графитовой мишени возможно получение мюонных пучков. При взаимодействии высокоэнергетичных протонов с графитом рождается пучок пионов, которые в специальном распадном канале распадаются на *мюоны* – отрицательно заряженные частицы с зарядом электрона и массой в 200 раз большей массы электрона. Большая масса по сравнению с электроном резко снижает рассеяние мюона на ядрах за счет уменьшения ускорения в поле ядра и, соответственно, потерь на излучение. Однако время жизни мюона составляет $2.2 \mu\text{s}$, что ограничивает время их экспериментального использования и их реальные пробеги.

Взаимодействие заряженных частиц с веществом.

Отличие заряженных частиц от нейтральных, как-то фотоны и нейтроны, заключается в сильном электростатическом взаимодействии заряженных частиц с веществом; глубина проникновения таких частиц в кристалл сравнительно невелика. Длина волны де-Бройля для электронов, как и для нейтронов, определяется энергией их движения

$$\varepsilon_e = h^2 / (2m_e \lambda^2)$$

и длина волны электронов будет

$$\lambda(\text{\AA}) = \frac{12}{[\varepsilon(\text{eV})]^{1/2}}$$

Ускоренные напряжением в 1000 В электроны имеют длину волны $\sim 0.4 \text{ \AA}$, что много меньше длины видимого света. Таким образом электроны могут быть использованы для дифракционных экспериментов при изучении поверхностей, пленок, очень тонких кристаллов, газов.

Характерные длины волн для рентгеновских лучей, нейтронов и электронов приведены на Рис. 3.8.

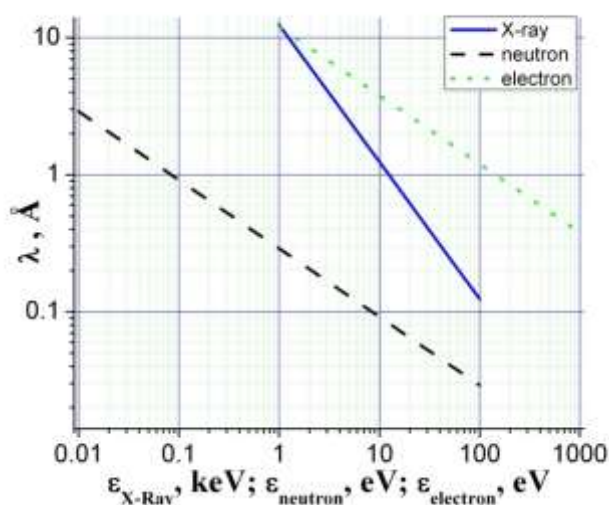


Рис. 3.8 Длина волны рентгеновских лучей, нейтронов и электронов в зависимости от их энергии.

Использование пучка электронов вместо видимого света позволяет получать изображение с максимальным увеличением в 10^6 раз. В электронном микроскопе (просвечивающем) пучок электронов ускоряется обычно до энергий в 80-200 кэВ и фокусируется равномерно на всей площади образца с помощью магнитных линз так, что часть электронов рассеивается на образце, а часть — нет. Таким образом, прошедший через образец электронный пучок несет информацию о структуре образца. Далее пучок проходит через систему увеличивающих линз и формирует изображение на люминесцентном экране, фотопластинке или ПЗС-камере (*прибор с зарядовой связью* или CCD-камера).

Существует другой способ получения изображения с помощью электронного луча — растровая (сканирующая) электронная микроскопия, когда пучок электронов пропускается через относительно тонкий образец, но, в отличие от обычной просвечивающей электронной микроскопии, электронный пучок фокусируется в точку, которая перемещается по образцу по растру сканируя образец.

Методы получения изображения поверхности кристаллов

Первым прибором, позволившим получить изображения с атомным разрешением, был электронный проектор, изобретенный в 1936 году немецким физиком Э.Мюллером. Его конструкция содержит катод в виде проволоочки с точечным эмиттером на конце, радиус кривизны которого м. Анод изготавливается в виде поллой сферы, внутренняя поверхность которой покрыта слоем люминофора и металлизацией. Из колбы откачивается воздух. Когда на анод подается положительное напряжение в несколько тысяч вольт относительно игольчатого катода, напряженность электрического поля вблизи точечного эмиттера достигает В/м). Это обеспечивает интенсивную автоэлектронную эмиссию. Эмитированные электроны ускоряясь в радиальных направлениях, бомбардируют экран, вызывая свечение люминофора, и создают на экране увеличенное контрастное изображение поверхности катода, отражающее её кристаллическую структуру.

По аналогичному принципу работает ионный проектор, разработанный также Э.Мюллером в 1951 году, но в это время уже американским физиком. В ионном проекторе

удалось увидеть отдельные атомы. Основными элементами проектора служат образец в виде острой иглы, находящийся под высоким положительным потенциалом (1-10 кВ), и флуоресцентный экран, которые помещаются в откачиваемую камеру. Камера заполнена «изображающим» газом, обычно гелием или неоном при давлении от 10^{-5} до 10^{-3} торр. Образец охлаждается до низких температур (~20-80 К). Газ вблизи иглы поляризуется в электрическом поле, а поскольку поле неоднородно, то поляризованные атомы газа притягиваются к поверхности иглы. Адсорбированные атомы могут ионизироваться за счет туннелирования электронов в иглу, и образовавшиеся ионы ускоряются полем в сторону экрана, где и формируется изображение поверхности-эмиттера. Разрешение полевого микроскопа определяется термической скоростью изображающего иона и при охлаждении иглы до низких температур может составлять до 0,1 нм, то есть иметь атомное разрешение (Рис.3.9).

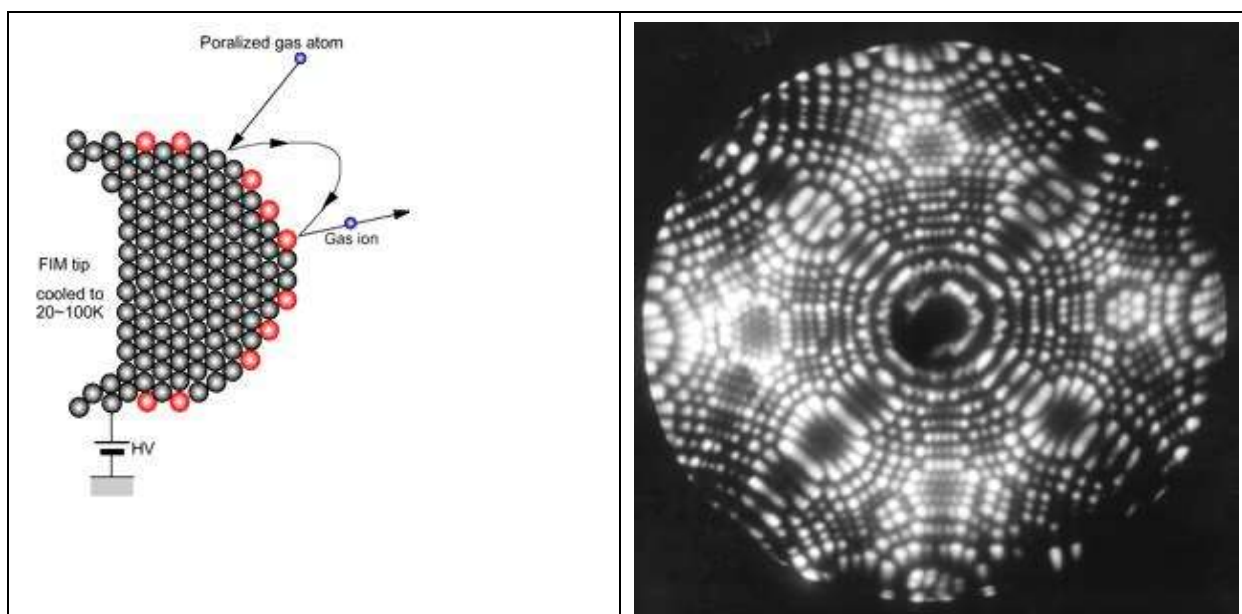


Рис. 3.9. Принцип работы ионного проектора при ионизации атомов газа (левая картинка) и изображение платинового острия – каждое яркое пятно соответствует атомам платины (правая картинка).

В 1981 году в настоящем его виде был изобретен сканирующий туннельный микроскоп (*СТМ*), предназначенный для измерения рельефа проводящих поверхностей с высоким пространственным разрешением. В *СТМ* острая металлическая игла подводится к образцу на расстояние нескольких ангстрем (Бинниг и Рорер). При подаче на иглу относительно образца небольшого потенциала возникает туннельный ток. Величина этого тока экспоненциально зависит от расстояния образец-игла. Типичные значения силы тока — 1-1000 пА при расстояниях образец-игла около 1 Å. В процессе сканирования игла движется вдоль поверхности образца, туннельный ток поддерживается стабильным за счёт действия обратной связи, и показания следящей системы меняются в зависимости от топографии поверхности. Такие изменения фиксируются, и на их основе строится карта высот.

Другая методика предполагает движение иглы на фиксированной высоте над поверхностью образца. В этом случае фиксируется изменение величины туннельного тока и на основе данной информации идёт построение топографии поверхности.

Для изучения поверхностей непроводящих материалов применяются атомно-силовые микроскопы (*АСМ*). Принцип работы *АСМ* основан на регистрации силового взаимодействия между поверхностью исследуемого образца и зондом. В качестве зонда используется наноразмерное остриё, располагающееся на конце упругой консоли,

называемой *кантилевером*. Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Появление возвышенностей или впадин под остриём приводит к изменению силы, действующей на зонд, а значит, и изменению величины изгиба кантилевера. Таким образом, регистрируя величину изгиба, можно сделать вывод о рельефе поверхности.

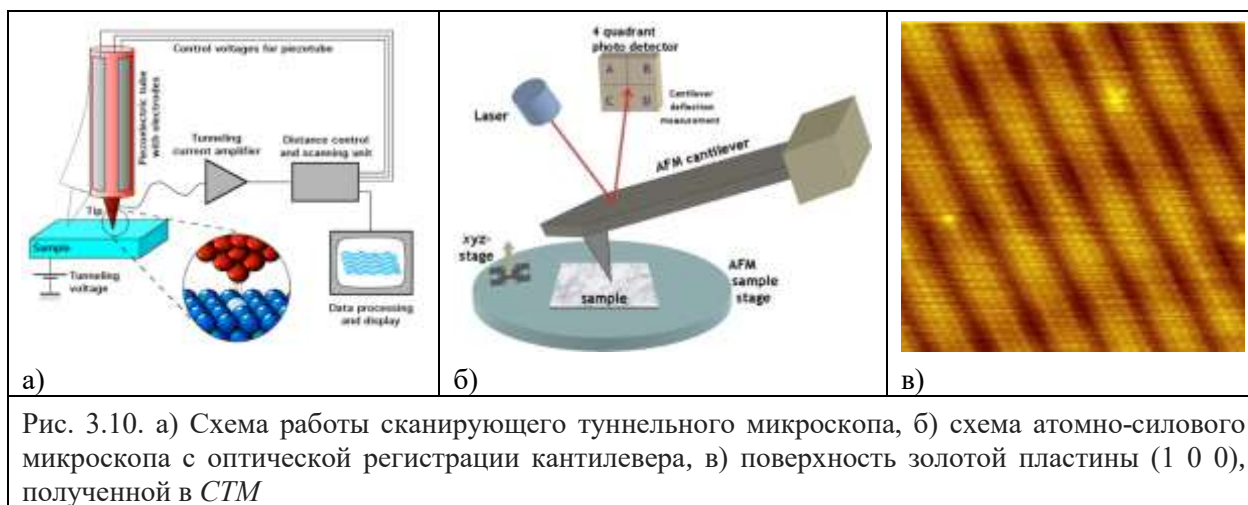


Рис. 3.10. а) Схема работы сканирующего туннельного микроскопа, б) схема атомно-силового микроскопа с оптической регистрации кантилевера, в) поверхность золотой пластины (1 0 0), полученной в СТМ

Задачи:

1. Оценить как размер кристаллитов скажется на ширине дифракционного пика.
2. Вычислить длину волны нейтронов, термализуемых в воде и жидком дейтерии.
3. Оценить разность напряжений, прикладываемых в кантилеверу, для огибания объекта атомных размеров.

Вильгельм Конрад Рентген (*Wilhelm Conrad Röntgen*; 1845 года—1923 года)—немецкий физик, работавший в Вюрцбургском университете, первый в истории лауреат Нобелевской премии по физике (1901 г).

Чарлз Гловер Баркла (*Charles Glover Barkla*; 1877, Уиднс, Чешир, Англия – 1944, Эдинбург, Шотландия) — английский физик, лауреат Нобелевской премии по физике 1917 года. Он открыл характеристическое рентгеновское излучение химических элементов и флюоресцентную составляющую рассеянного рентгеновского излучения. Также он обнаружил поляризацию рентгеновского излучения, что имело большое значение для осознания рентгена в качестве электромагнитного излучения

Генри Гвинджефрис Мозли (*Henry Moseley*; 1887, Уэймут, Англия – 1915, Галлиполи, Турция) — английский физик, один из основоположников рентгеновской спектроскопии.

Макс фон Лауэ (*Max von Laue*; 1879, Кобленц, Германия – 1960, Западный Берлин, Германия), Лауреат Нобелевской премии по физике 1914, «За открытие дифракции рентгеновских лучей на кристаллах».

Сэр Уильям Генри Брэгг (*Sir William Henry Bragg*; 1862, Уигтон, Англия – 1942, Лондон, Англия) — английский физик, лауреат Нобелевской премии по физике (1915 г). Член (1907) и президент (1935-1940) Лондонского королевского общества, иностранный член Парижской академии наук (1938).

Сэр Уильям Лоренс Брэгг (*Sir William Lawrence Bragg*; 1890 Аделаида, Австралия – 1971 Ипсвич, Англия) — австралийский физик, самый молодой лауреат Нобелевской премии по физике (1915 г). Член Лондонского королевского общества (1921), иностранный член Парижской академии наук (1955).

Георгий (Юрий) Викторович Вульф (1863, Нежин, Российская империя – 1925 Москва, СССР)— российский учёный-кристаллограф, автор «сетки Вульфа и формулы Брэгга-Вульфа, член-корреспондент Российской академии наук (1924), профессор Казанского, Варшавского и Московского университетов.

Эрвин Вильгельм Мюллер (*Erwin Wilhelm Müller*; 1911, Берлин — 1977, Вашингтон) — немецкий физик, изобретший электронный проектор, ионный проектор, ионный проектор с атомным зондом. Первый человек, наблюдавший атомы. Член Национальной академии наук США (1975).

Герд Карл Бинниг(*Gerd Karl Binnig*; 1947, Франкфурт-на-Майне, Германия) — немецкий физик, в 1986 году совместно с Генрихом Рорером получил Нобелевскую премию по физике за изобретение сканирующего микроскопа. Разработки Биннига расширили возможности нанотехнологий, позволив не только визуализировать отдельные атомы, но и манипулировать ими.

Генрих Рорер(*Heinrich Rohrer*; 1933, Букс, Швейцария – 2013, Воллерау, Швейцария) — швейцарский физик. Иностранный член Национальной академии наук США (1988), Российской академии наук (2006)

Глава 4. Вывод уравнений дифракции и обратная решетка

Предложенная в предыдущей главе формула Вульфа-Брэгга предполагает интерференционное рассеяние монохроматической волны от атомных плоскостей, однако реально происходит отражение от отдельных атомов – точечных центров, что несколько противоречит данной модели. Второй вопрос, не имеющий ответа в данной модели, об интенсивности дифрагирующих волн.

Рассмотрим падающую на кристалл волну с частотой ω и волновым вектором $\mathbf{k}$. Отражение волны может быть как упругим (с сохранением энергии волны), так и неупругим, когда энергия волны меняется за счет взаимодействия с возбуждениями кристалла. О неупругих взаимодействиях и условиях их возникновения поговорим позднее, а сейчас рассмотрим упругие взаимодействия волны и атомов кристаллической решетки.

Для упругого рассеяния частота падающей на кристалл из вакуума волны ее энергия равны частоте и энергии рассеянной волны. С учетом того, что для вакуума дисперсионное соотношение $\omega = ck$, где k – величина волнового вектора. Таким образом для волны, вошедшей в кристалл и вышедшей из него, выполняются условия:

$$\omega' = \omega \quad k' = k$$

В рассматриваемой задаче мы предполагаем, что фаза падающей $\mathbf{k}$ и отраженной волны $\mathbf{k}'$ от атома в начале координат равна 0. Рассмотрим отражение этой же волны от других атомов в кристаллической решетке с трансляционной симметрией, например от атома, находящегося в точке ρ :

$$\rho = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$$

Для x компоненты электрической составляющей падающей волны запишем:

$$E(x) = E_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)}$$

При взаимодействии с рассеивающим центром в точке ρ рассеянная волна запишется как

$$E_{sc} = CE(\rho) \frac{e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}}}{r} = CE_0 \frac{e^{i(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r} - \omega t)}}{r}$$

Амплитуда рассеянной волны в точке ρ пропорциональна амплитуде падающей волны (множитель $E(\rho)$). Интенсивность рассеяния определяется особенностями рассеивающего центра (коэффициент C). Множитель $1/r$ определяет сохранение энергии в рассеянной волне. Это выражение является решением радиального волнового уравнения для вакуума

$$\nabla^2 E = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2}$$

Для вычисления рассеянной волны необходимо просуммировать все волны, от всех атомов в кристалле.

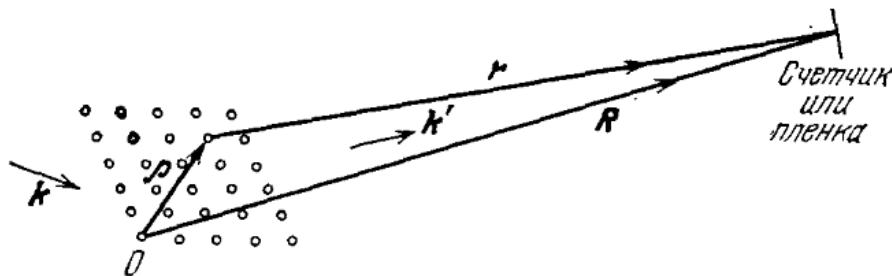


Рис. 4.1. Схема рассеяния волны от атома, находящегося в точке ρ от центра отсчета.

Для вектора $\mathbf{r}$ (расстояние от источника рассеяния до места суммирования отраженных волн) запишем векторное суммирование $\rho + \mathbf{r} = \mathbf{R}$ или $\mathbf{r} = \mathbf{R} - \rho$. Возведя последнее соотношение в квадрат, получим для абсолютных величин уравнение

$$r^2 = R^2 - 2\rho R \cos(\rho, \mathbf{R}) + \rho^2$$

Найдем величину r , извлекая квадратный корень и пренебрегая членами (ρ/R) высших порядков:

$$r \approx R(1 - \frac{\rho}{R} \cos(\rho, R) + \dots)$$

Тогда, полагая что фазовый множитель в точке начала отсчета O дает 1, падающая волна в точку ρ имеет фазу $e^{ik\rho}$ и для рассеянной волны при прохождении ей точки измерения R фаза определится как $e^{ik\rho} e^{ikr}$

При расчете предполагается, что расстояние до точки измерения много больше толщины кристалла.

Полный пространственный фазовый множитель для рассеянной волны определится как

$$e^{i(k \cdot \rho + kr)} = e^{ikR} e^{i[k \cdot \rho - k\rho \cos(\rho, R)]} = e^{ikR} e^{i[k \cdot \rho - k \cdot \rho]} = e^{ikR} e^{-i\rho \Delta k}$$

При выводе были произведены замены: произведение с $\cos$ заменили на скалярное произведение и вектор R на вектор k' – направление на точку измерения совпадает с направлением рассеянной волны. В последнем выражении введено изменение волнового вектора в результате рассеяния как

$$\Delta k = k' - k \quad \text{или} \quad k' = k + \Delta k$$

При рассеянии волны на центре рассеяния в точке $\rho_{n1,n2,n3}$ получим выражение

$$E_{SC}(r) = C E_0 \frac{e^{i(kR - \omega t)}}{R} \exp(-i \rho_{n1,n2,n3} \cdot \Delta k),$$

которое нужно просуммировать по всем центрам рассеяния. При этом принципиальным для фазы волны является выражение с $\exp$

$$A = \sum_{n1,n2,n3} \exp(-i \rho_{n1,n2,n3} \cdot \Delta k)$$

Эта сумма определит разрешенные направления рассеяния, которые будут зависеть от распределения локальных плотностей электронов в атомах в узлах кристаллической решетки. Рассеяние на элементе объема dV в таком случае определится как интеграл от локальной плотности электронов

$$\int dV n(\rho) \exp(-i \rho \cdot \Delta k)$$

Рассеяние волны решеткой точечных атомов.

Пусть для кристалла в форме параллелепипеда одинаковые точечные центры рассеяния расположены в каждом узле кристаллической решетки

$$\rho = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3$$

где n_1, n_2, n_3 целые числа в пределах от 0 до M – границы кристалла по всем трем направлениям. В этом случае в кристалле M^3 примитивных ячеек, от узлов каждой из которых происходит одинаковое рассеяние. Величина суммарного рассеяния (A – амплитуда рассеяния) пропорциональна

$$A = \sum_{n1,n2,n3} \exp[-i (n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3) \cdot \Delta k]$$

Сумма, взятая по всем узлам решетки, максимальна в том случае, когда

$$\rho_{n1,n2,n3} \cdot \Delta k = (n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3) \cdot \Delta k = 2\pi \cdot n$$

где n – целое число. Тогда для всех узлов решетки фазовый множитель

$$\exp(-i \rho_{n1,n2,n3} \cdot \Delta k) = 1$$

При этом амплитуда рассеяния на M^3 узлах решетки будет $A_{max} = M^3$

Условия дифракции. Величина $\Delta k = k' - k$ удовлетворяет условию дифракции, если выполняются одновременно три уравнения для целых чисел h_1, h_2 и h_3

$$a_1 \cdot \Delta k = 2\pi h_1, \quad a_2 \cdot \Delta k = 2\pi h_2, \quad a_3 \cdot \Delta k = 2\pi h_3$$

Эти уравнения называются *уравнения дифракции Лауэ*.

Нетрудно видеть, что амплитуда рассеяния будет определяться следующим образом

$$A = \sum_{n_1, n_2, n_3} \exp[-i 2\pi(n_1 h_1 + n_2 h_2 + n_3 h_3)]$$

где сумма $n_1 h_1 + n_2 h_2 + n_3 h_3$ принимает только целые значения.

Для случая взаимно перпендикулярных кристаллографических осей $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ уравнение Лауэ дает для изменения направления падающей волны следующие соотношения

$$\Delta \mathbf{k} = 2\pi \left(\frac{h_1}{a_1} \hat{\mathbf{a}}_1 + \frac{h_2}{a_2} \hat{\mathbf{a}}_2 + \frac{h_3}{a_3} \hat{\mathbf{a}}_3 \right),$$

где $\hat{\mathbf{a}}_1, \hat{\mathbf{a}}_2, \hat{\mathbf{a}}_3$ единичные векторы в направлении кристаллографических осей.

Для неортогональных векторов обратной решетки соотношение на $\Delta \mathbf{k}$ более сложное.

Обратная решетка

Рассмотрим вектор изменения направления падающей волны

$$\Delta \mathbf{k} = h_1 \mathbf{A}_1 + h_2 \mathbf{A}_2 + h_3 \mathbf{A}_3,$$

где h_1, h_2, h_3 – целые числа, входящие в уравнения Лауэ и определяющие направление на дифракционные максимумы, а вектора $\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2$ и $\mathbf{A}_3$ необходимо определить. Сравнивая теперь это уравнение с уравнением Лауэ находим решение для векторов $\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2$ и $\mathbf{A}_3$ при условии выполнения следующих условий:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_1 \cdot \mathbf{a}_1 &= 2\pi, & \mathbf{A}_2 \cdot \mathbf{a}_2 &= 0, & \mathbf{A}_3 \cdot \mathbf{a}_3 &= 0 \\ \mathbf{A}_1 \cdot \mathbf{a}_2 &= 0, & \mathbf{A}_2 \cdot \mathbf{a}_2 &= 2\pi, & \mathbf{A}_3 \cdot \mathbf{a}_3 &= 0 \\ \mathbf{A}_1 \cdot \mathbf{a}_3 &= 0, & \mathbf{A}_2 \cdot \mathbf{a}_3 &= 0, & \mathbf{A}_3 \cdot \mathbf{a}_3 &= 2\pi \end{aligned}$$

Из первого столбца следует, что вектор $\mathbf{A}_1$ перпендикулярен векторам $\mathbf{a}_2$ и $\mathbf{a}_3$ (скалярное произведение $(\mathbf{A}_1 \mathbf{a}_2)$ и $(\mathbf{A}_1 \mathbf{a}_3)$ равны 0. Так как векторное произведение $\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3$ дает вектор перпендикулярный и $\mathbf{a}_2$, и $\mathbf{a}_3$, то для определения вектора $\mathbf{A}_1$ необходимо пронормировать вектор $\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3$ для удовлетворению уравнению $\mathbf{A}_1 \cdot \mathbf{a}_1 = 2\pi$. Аналогично для двух других векторов $\mathbf{A}_2$ и $\mathbf{A}_3$.

$$\mathbf{A}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}, \quad \mathbf{A}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}, \quad \mathbf{A}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \quad (4.1)$$

Эти уравнения удовлетворяют всем условиям дифракции. Это и будут основные вектора *обратной решетки*. Они будут ортогональны только в случае, если вектора трансляции примитивной решетки $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ и $\mathbf{a}_3$ ортогональны. Таким образом обратная решетка описывает дифракционные направления распространения волн в кристалле (пространство волновых векторов) в отличие от прямой решетки, которая указывает на положение атомов в пространстве. Размерность векторов прямой решетки – м (или Å в микромире), размерность векторов обратной решетки – м⁻¹ (или Å⁻¹).

Обратная решетка – это решетка в *Фурье пространстве*. Положение узлов в кристаллической решетке определяется выражением

$$\boldsymbol{\rho} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$$

где n_1, n_2, n_3 целые числа. Аналогично определяется положение узлов обратной решетки $\mathbf{G}$:

$$\mathbf{G} = h_1 \mathbf{A}_1 + h_2 \mathbf{A}_2 + h_3 \mathbf{A}_3 \quad (4.2)$$

где h_1, h_2 и h_3 так же целые числа. Так что если $\Delta \mathbf{k}$ равен какому-то вектору обратной решетки $\mathbf{G}$, то при этом выполняются условия дифракции Лауэ. Скалярное произведение $\mathbf{r} \cdot \Delta \mathbf{k}$ в этом случае запишется как

$$\boldsymbol{\rho} \cdot \mathbf{G} = (n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3) \cdot (h_1 \mathbf{A}_1 + h_2 \mathbf{A}_2 + h_3 \mathbf{A}_3) = 2\pi \cdot (n_1 h_1 + n_2 h_2 + n_3 h_3) = 2\pi \cdot n$$

где n – целое число. Отсюда следует, что $\exp(i \boldsymbol{\rho} \cdot \mathbf{G}) = 1$

Фурье анализ периодических функций. Вещественную периодическую функцию, а именно такой являются и прямая, и обратная решетки в кристаллах, можно представить в виде ряда Фурье. Для рассеяния электромагнитной волны принципиальным является периодическое распределение плотности электронов в кристалле $n(\boldsymbol{\rho})$, которую можно выразить в виде ряда Фурье

$$n(\rho) = \sum_K n_K e^{iK \cdot \rho}$$

Покажем, что для произвольной функции, обладающей в решетке трансляционной симметрией только те вектора К появившиеся в ряде Фурье являются векторами обратной решетки $\mathbf{G}$, для которых верно соотношение (4.1). Ввиду периодичности распределения плотности электронов можно записать

$$\begin{aligned} n(\rho) &= n(\rho + \rho_{n_1 n_2 n_3}) = n(\rho + \mathbf{a}_1 n_1 + \mathbf{a}_2 n_2 + \mathbf{a}_3 n_3) \\ &= \sum_K n_K \exp(i\mathbf{K} \cdot \rho) \exp(i\mathbf{K} \cdot \rho_{n_1 n_2 n_3}) \end{aligned}$$

Эта функция будет иметь трансляционную симметрию если последняя экспонента будет равна 1, что будет выполняться при условии

$$\mathbf{K} \cdot (\mathbf{a}_1 n_1 + \mathbf{a}_2 n_2 + \mathbf{a}_3 n_3) = 2\pi \cdot n$$

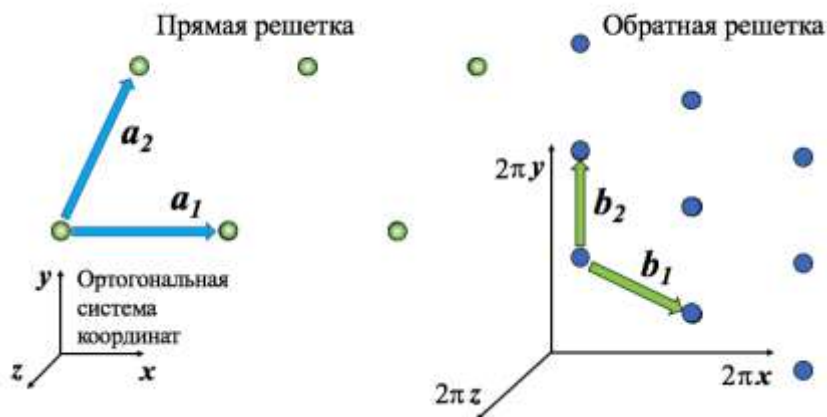
что в точности соответствует условию для вектора обратной решетки $\rho_{n_1 n_2 n_3} \cdot \mathbf{G} = 2\pi \cdot n$. Таким образом распределение плотности электронов в кристалле можно переписать в виде

$$n(\rho) = \sum_G n_G e^{i\mathbf{G} \cdot \rho}$$

где $\mathbf{G}$ произвольный вектор обратной решетки $\mathbf{G} = h_1 \mathbf{A}_1 + h_2 \mathbf{A}_2 + h_3 \mathbf{A}_3$

Примеры обратных решеток

Обратная решетка для двумерного случая. Возьмем для примера вектора прямой решетки в ортогональной системе координат x, y : $\mathbf{a}_1 = 2\mathbf{x}$, $\mathbf{a}_2 = \mathbf{x} + 2\mathbf{y}$. Для рассмотрения такой решетки воспользуемся стандартным определением обратной решетки, предположив, что вектор трансляции по третьему направлению $\mathbf{a}_3$ перпендикулярен направлениям $\mathbf{a}_1$ и $\mathbf{a}_2$ и равен орту по направлению $\mathbf{z}$. Тогда $\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1 = \mathbf{z} \times 2\mathbf{x} = 2\mathbf{y}$; $\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 = \mathbf{x} \times \mathbf{z} + 2\mathbf{y} \times \mathbf{z} = -\mathbf{y} + 2\mathbf{x}$; $\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 = 4$ подставив полученные выражения в определение обратной решетки (4.1) получим для векторов обратной решетки величины: $\mathbf{b}_1 = \pi\mathbf{x} - 1/2\pi\mathbf{y}$, $\mathbf{b}_2 = \pi\mathbf{y}$. Картина двумерной обратной решетки приведена на рис. 4.2.



4.2. Построение обратной решетки с увеличением масштаба ортогональных осей в 2π раз.

Обратная решетка простой кубической решетки.

Вектора примитивных трансляций для простой кубической решетки со стороной куба a можно записать следующим образом:

$$\mathbf{a}_1 = a\mathbf{x}; \quad \mathbf{a}_2 = a\mathbf{y}; \quad \mathbf{a}_3 = a\mathbf{z} \quad \text{Объем элементарной ячейки равен: } \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 = a^3$$

Вектора обратной решетки находятся по соотношению (4.1) и равны:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi/a\mathbf{x}; \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi/a\mathbf{y}; \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi/a\mathbf{z}. \quad \text{Таким образом обратная решетка к кубической решетке будет кубическая с постоянной решетки } \mathbf{b} = 2\pi/a.$$

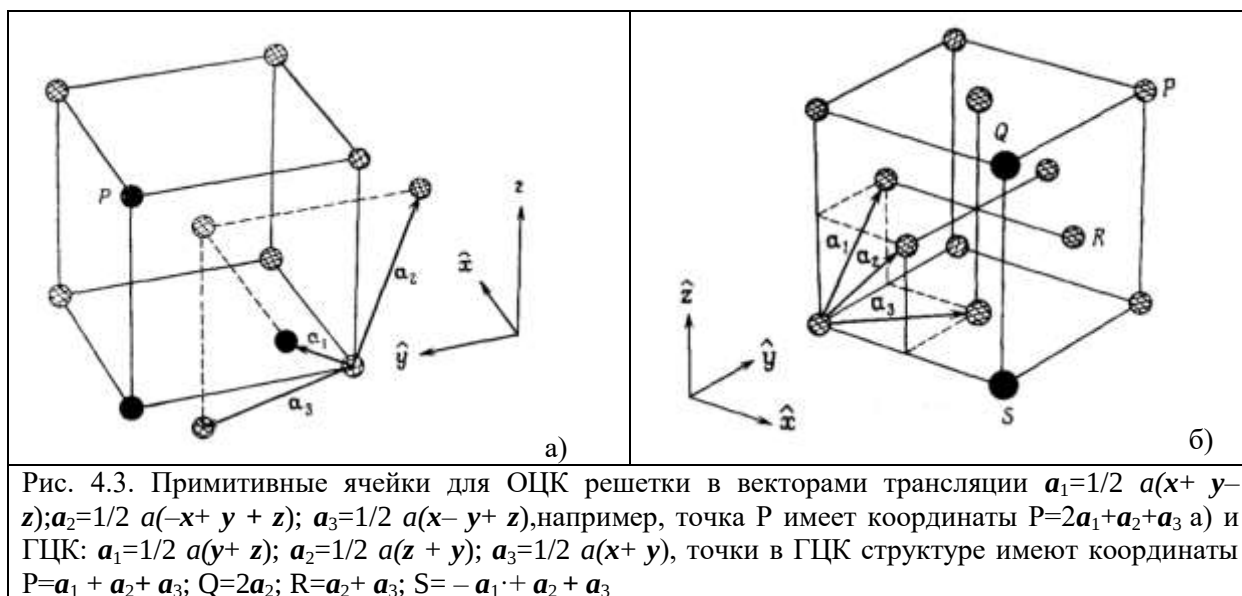
Обратная решетка объемноцентрированной кубической.

Векторами примитивной ОЦК решетки со стороной куба a являются вектора $\mathbf{a}_1 = 1/2 a(\mathbf{x} + \mathbf{y} - \mathbf{z})$; $\mathbf{a}_2 = 1/2 a(-\mathbf{x} + \mathbf{y} + \mathbf{z})$; $\mathbf{a}_3 = 1/2 a(\mathbf{x} - \mathbf{y} + \mathbf{z})$; объем примитивной решетки $V = |\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3| = 1/2 a^3$

Используя определение векторов обратной решетки, получим:

$\mathbf{b}_1 = 2\pi/a(\mathbf{x} + \mathbf{y})$; $\mathbf{b}_2 = 2\pi/a(\mathbf{y} + \mathbf{z})$; $\mathbf{b}_3 = 2\pi/a(\mathbf{x} + \mathbf{z})$

Нетрудно видеть, что вектора обратной решетки имеют вектора прямой решетки для ГЦК кристалла



Построение Эвальда. При рассеянии волн в кристаллах должны выполняться законы сохранения. Для упругого рассеяния волн энергия падающей волны должна быть равна энергии рассеянной волны: $\hbar\omega = \hbar\omega'$. Дисперсионное соотношение для электромагнитной волны (рентгеновское излучение) в вакууме (до взаимодействия с кристаллом и после рассеяния) $\omega = ck$, так что величины волновых векторов равны $k = k'$. Осталось понять – в каких направлениях будет происходить интерференция рассеянных волн. Как мы видели раньше, условием дифракции является соотношение $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G}$. Последнее соотношение можно записать в виде $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$ – что представляет из себя правило отбора для вектора рассеянной волны.

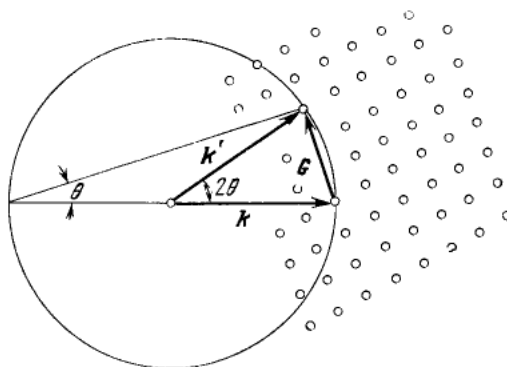


Рис. 4.4. Построение Эвальда. Направление $\mathbf{k}$ совпадает с направлением падающего луча. Построим сферу радиуса k падающей волны, проходящей через точку обратной решетки, далее принимаемую за начало координат обратной решетки. Дифрагированный луч образуется в том случае, если сфера пересечет какой-нибудь другой узел обратной решетки.

Возведем обе части правила отбора в квадрат $k'^2 = (k + G)^2 = k^2 + 2k \cdot G + G^2$ или $2k \cdot G + G^2 = 0$. Направление k' и будет направлением дифрагированного луча, удовлетворяющему условию $k' = k + G$.

Можно поставить вопрос несколько иначе – в каком направлении будет рассеян рентгеновский луч длиной волны λ , отраженный от точки обратной решетки, скажем от точки (lmn) , соответствующей вектору G ? (Рис. 4.4) Построение будет аналогичным. Необходимо от точки обратного пространства, принятого за начало координат, провести сферу радиуса $k = 2\pi/\lambda$. Из точки, соответствующей вектору G , проводим вторую сферу таким же радиусом. Линия пересечения определит направление падающего и отраженного луча, определяемого дифракционным условием. Нетрудно заметить, что пересечение двух сфер – это окружность. Таким образом если вращать кристалл во всех трех направлениях, то рассеяние рентгеновских лучей от точки обратной решетки дадут конус.

Зона Бриллюэна.

Зона Бриллюэна представляет собой ячейку Вигнера-Зейтца в обратной решетке. Определенная таким образом зона Бриллюэна является наглядной интерпретацией условия дифракции $2k \cdot G + G^2 = 0$. Заменим вектор обратной решетки G на $-G$, который так же является вектором обратной решетки и получим $2k \cdot G = G^2$ или

$$k \cdot (1/2G) = (1/2G)^2 \quad (4.3)$$

Нетрудно видеть, что любой произвольный вектор k , проведенный к плоскости перпендикулярный вектору G и проходящую через его середину, будет удовлетворять условиям дифракции (4.3). Таким образом мы построили плоскость, ограничивающую зону Бриллюэна в направлении вектора G . Первая зона Бриллюэна (часто называемая просто зоной Бриллюэна) может быть построена как объём, ограниченный плоскостями, которые отстоят на равные расстояния от рассматриваемого узла обратной решетки до соседних узлов. Альтернативное определение следующее: зона Бриллюэна — множество точек в обратном пространстве, которых можно достигнуть из данного узла, не пересекая ни одной брэгговской плоскости.

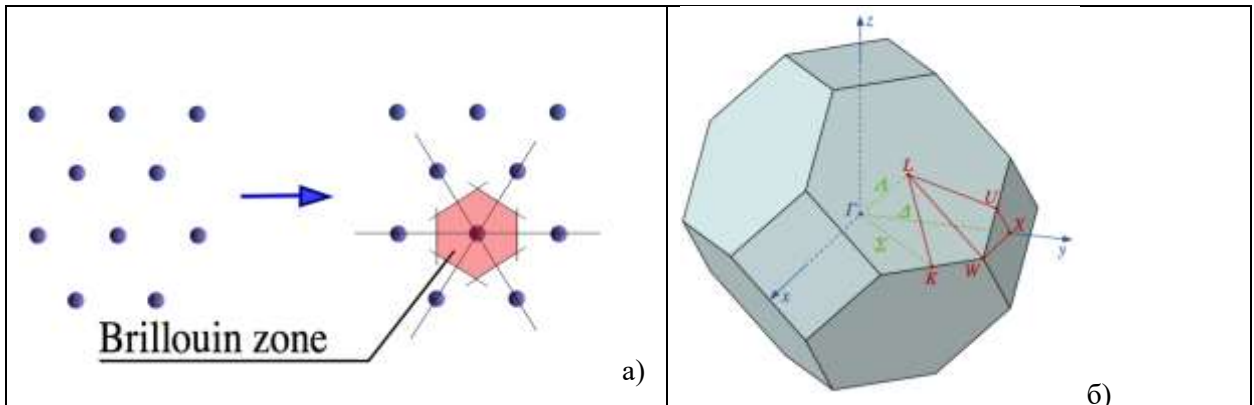


Рис. 4.5. Построение зоны Бриллюэна для двумерной гексагональной решетки а); первая зона Бриллюэна для ГЦК решетки с характерными точками:

- Γ — в центре зоны Бриллюэна.
- X — в середине малого квадрата. Линия, которая ведет от Γ к X обозначается буквой Δ .
- L — в середине большого шестиугольника. Линия, которая ведет от Γ к L обозначается Λ .
- K — на середине стороны шестиугольника. Линия, которая ведет от Γ к K обозначается Σ .

Несмотря на кажущуюся "математичность" и оторванность от реальной жизни данного понятия, зона Бриллюэна играет важнейшую роль в физике твердого тела:

- В дифракции излучения: на кристаллической решётке дифрагируют только те лучи, волновой вектор которых оканчивается на границе зоны Бриллюэна.

- Вследствие существования периодичности кристаллической решётки и конкретно – зоны Бриллюэна в кристалле возникают запрещённые и разрешённые энергетические состояния. Возникновение запрещённых зон связано с тем, что для электронных волн определённых длин на границе зоны Бриллюэна возникает условие брэгговское отражение, и электронная волна отражается от границы зоны. Физически это равносильно тому, что возникает стоячая волна, и, следовательно, групповая скорость данной электронной волны равна нулю. Таким образом возникает интервал запрещённых частот (энергий).

Структурный фактор базиса.

Постараемся ответить на вопрос, поставленный в начале главы об интенсивности отражений от разных атомных плоскостей. Вектора обратной решетки определяются как

$$\mathbf{G}(h_1, h_2, h_3) = h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3$$

и определяют отражение от плоскости, обозначаемой как (h_1, h_2, h_3)

Определим, как влияют разные атомы в кристаллической решетке на рассеяние рентгеновских лучей. Каждая ячейка состоит из атомов, каждый атом определяется вектором

$$\boldsymbol{\rho}_j = x_{j1} \mathbf{a}_1 + x_{j2} \mathbf{a}_2 + x_{j3} \mathbf{a}_3$$

Тогда как положение этой ячейки в кристалле имеет координаты

$$\boldsymbol{\rho}_{n_1 n_2 n_3} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$$

относительно начала координат, которые имеют значения узла $\boldsymbol{\rho}_{000}$, положение атома будет: $\boldsymbol{\rho}_j + \boldsymbol{\rho}_{n_1 n_2 n_3}$

Плотность электронов, активно рассеивающих рентгеновские лучи, будет описываться суперпозицией электронной плотности $c_j(\boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}_j - \boldsymbol{\rho}_{n_1 n_2 n_3})$.

Тогда полная плотность электронов в кристалле $n(\boldsymbol{\rho})$ может быть записана как

$$n(\boldsymbol{\rho}) = \sum_{n_1 n_2 n_3} \sum_j^s c_j(\boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}_j - \boldsymbol{\rho}_{n_1 n_2 n_3})$$

Где первое суммирование проводится по всем атомам базиса (j), а второе – по всем узлам решетки.

Таким образом амплитуда рассеяния в кристалле для вектора рассеяния $\Delta \mathbf{k}$ запишется как:

$$A_{\Delta \mathbf{k}} = \int dV n(\boldsymbol{\rho}) \exp(-i\boldsymbol{\rho} \cdot \Delta \mathbf{k}) = \sum_{n_1 n_2 n_3} \sum_j \int dV c_j(\boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}_j - \boldsymbol{\rho}_{n_1 n_2 n_3}) \exp(-i\boldsymbol{\rho} \cdot \Delta \mathbf{k})$$

Вклад в A от единичного члена $c_j(\boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}_j - \boldsymbol{\rho}_{n_1 n_2 n_3})$ равен

$$\begin{aligned} & \int dV c_j(\boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}_j - \boldsymbol{\rho}_{n_1 n_2 n_3}) \exp(-i\boldsymbol{\rho} \cdot \Delta \mathbf{k}) \\ &= \int dV c_j(\boldsymbol{\rho}') \exp(-i\boldsymbol{\rho}' \cdot \Delta \mathbf{k}) \exp[-i(\boldsymbol{\rho}_j + \boldsymbol{\rho}_{n_1 n_2 n_3}) \Delta \mathbf{k}] \\ &= f_j \exp[-i(\boldsymbol{\rho}_j + \boldsymbol{\rho}_{n_1 n_2 n_3}) \Delta \mathbf{k}] \end{aligned}$$

где $\boldsymbol{\rho}' = \boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}_j - \boldsymbol{\rho}_{n_1 n_2 n_3}$. Для рассеяния от отдельных атомов в кристаллической решетке принципиальным является величина

$$f_j = \int dV c_j(\boldsymbol{\rho}') \exp(-i\boldsymbol{\rho}' \cdot \Delta \mathbf{k})$$

называемая *форм-фактором рассеяния* и определяемая природой данного атома в кристаллической решетке.

Амплитуду для рассеяния можно записать в виде

$$\begin{aligned} A_{\Delta \mathbf{k}} &= \sum_{n_1 n_2 n_3} \sum_j f_j \exp[-i(\boldsymbol{\rho}_j + \boldsymbol{\rho}_{n_1 n_2 n_3}) \Delta \mathbf{k}] \\ &= \left(\sum_{n_1 n_2 n_3} \exp(-i\boldsymbol{\rho}_{n_1 n_2 n_3} \cdot \Delta \mathbf{k}) \right) \left(\sum_j f_j \exp(-i\boldsymbol{\rho}_j \cdot \Delta \mathbf{k}) \right) \end{aligned}$$

Рассеяние происходит только при неравенстве нулю выражения,

$$\left(\sum_{n_1 n_2 n_3} \exp(-i \boldsymbol{\rho}_{n_1 n_2 n_3} \cdot \Delta \mathbf{k}) \right)$$

т.к. когда $\Delta \mathbf{k}$ равен вектору обратной решетки.

Сумма

$$\mathcal{S}_G = \sum_j f_j \exp(-i \boldsymbol{\rho}_j \cdot \mathbf{G})$$

называется *структурным фактором* базиса и определяет интенсивность отражения от плоскости, определенной вектором обратной решетки

$$\mathbf{G}(h_1, h_2, h_3) = h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3$$

для которого имеем отражения от плоскости $(h_1 h_2 h_3)$ в виде

$$\boldsymbol{\rho}_j \cdot \mathbf{G} = (x_{j1} \mathbf{a}_1 + x_{j2} \mathbf{a}_2 + x_{j3} \mathbf{a}_3) \cdot (h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3) = 2\pi(x_{j1}h_1 + x_{j2}h_2 + x_{j3}h_3)$$

Тогда структурный фактор для данного отражения запишется в следующем виде:

$$\mathcal{S}_{h_1 h_2 h_3} = \sum_j f_j \exp[-i 2\pi(x_{j1}h_1 + x_{j2}h_2 + x_{j3}h_3)] \quad (4.4)$$

Для примера покажем, что для ОЦК решетки ряд отражений будут отсутствовать. Такая ситуация наблюдается для одноатомных кристаллов, например для металлического Na. Координаты ОЦК структуры в кубической решетке будут 000 и $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, т.е. для одних атомов натрия $x_{j1}=x_{j2}=x_{j3}=0$, тогда как для других (в центре куба) $x_{j1}=x_{j2}=x_{j3}=\frac{1}{2}$. Тогда суммирование по формуле (4.4) для одной ячейки из двух атомов даст для отражения от плоскости $(h_1 h_2 h_3)$

$$\mathcal{S}_{h_1 h_2 h_3} = f_j \{1 + \exp[-i\pi(h_1 + h_2 + h_3)]\}$$

В том случае если сумма $(h_1 + h_2 + h_3)$ равна нечетному целому числу, то $\mathcal{S}_G = 0$, если равна четному, то $\mathcal{S}_G = 2f$, где f – рассеивающая способность каждого атома. Таким образом в решетке натрия отсутствуют отражения от плоскостей $(1\ 0\ 0)$, $(3\ 0\ 0)$, $(1\ 1\ 1)$, $(2\ 1\ 0)$, но присутствуют отражения от плоскостей $(1\ 1\ 0)$, $(2\ 0\ 0)$, $(2\ 1\ 1)$ и т.д.

Физически наглядно гашение линий отражения от плоскости $(1\ 0\ 0)$ видно на рис. 4.6.

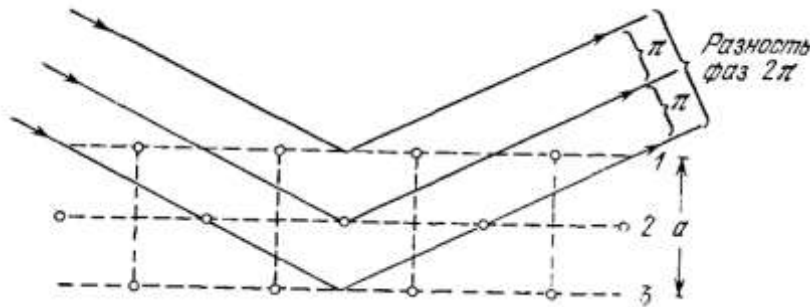


Рис. 4.6. Разность фаз для лучей, отраженных от двух соседних плоскостей, равна π , что для структурного фактора дает $1 + \exp(-i\pi) = 1 - 1 = 0$.

Для ОЦК структур, состоящих из разных атомов, например от CsCl, гашения от плоскости $(1\ 0\ 0)$ не будет из-за того, что рассеивающая способность Cs и Cl разные.

Атомный фактор рассеяния – *форм-фактор*

При рассеянии рентгеновских лучей основным фактором, влияющим на рассеяние, являются электроны атомов, масса которых, в отличие от массы ядра атома, существенно меньше. Величина f зависит от числа электронов, от их распределения вокруг ядра, от угла рассеяния излучения – в конечном счете от интерференционных эффектов, обусловленных конечным размером атомов. Излучение, рассеянное единичным атомом, было определено как

$$f_G = \int dV c_j(\rho) \exp(-i\rho \cdot G)$$

Из чего видно, что на величину форм-фактора влияет величина скалярного произведения $\rho \cdot G = \rho G \cos \alpha$, где угол α определяется направлением между векторами ρ и G . При сферической симметрии распределения плотности электронов вокруг ядра форм-фактор можно записать в следующем виде

$$f_G = 2\pi \int \rho^2 d\rho d(\cos \alpha) c(r) \exp(-i\rho G \cos \alpha) = 2\pi \int \rho^2 d\rho c(\rho) \frac{e^{iG\rho} - e^{-iG\rho}}{iG\rho}$$

Здесь проведено интегрирование по $d(\cos \alpha)$ в пределах от -1 до 1 . Таким образом, величина атомного фактора рассеяния определяется выражением

$$f_G = 4\pi \int \rho^2 d\rho c(\rho) \frac{\sin G\rho}{G\rho}$$

Для оценки влияния номера атома (и количества электронов, взаимодействующих с рентгеновским излучением) можно интуитивно предположить, что если все электроны атома расположены в начале координат, то только произведение $G\rho=0$ вносит вклад в подынтегральное выражение. В этом случае предельный переход отношения $\frac{\sin G\rho}{G\rho}$ дает 1 и для всех $Gf_G=Z$, где Z – число электронов в атоме. Таким образом становится понятным, что для легких атомов, таких как водород, гелий, литий, бериллий, рассеяние рентгеновских лучей очень слабое. Кстати, окна для рентгеновских лучей делают из бериллия.

Температурная зависимость линий отражений – *фактор Дебая-Уоллера*.

Хорошо известно, что при температуре, отличной от нуля Кельвинов, атомы совершают колебания вблизи положения равновесия и величина таких колебаний может достигать величины в 10% от равновесного положения атомов в кристалле. Так что при комнатной температуре мгновенное положение атомов в решетке существенно отличается от идеальной периодической решетки и возможность существования дифракционных максимумов вовсе не очевидно. Дебай в 1912 году рассмотрел задачу о влиянии колебаний атомов на рассеяние волн кристаллом.

Рассмотрим суммарное рассеяние рентгеновских лучей кристаллом из элементарных ячеек.

$$A = \sum_{n_1, n_2, n_3} \exp[-i(n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3) \cdot \Delta \mathbf{k}]$$

Определим, как тепловое колебание атомов скажется на амплитуде рассеяния падающей волны. Пусть положение атомов в момент времени t задано выражением $\rho(t) = \rho_0 + \mathbf{u}(t)$, где ρ_0 соответствует равновесному положению атома, $\mathbf{u}(t)$ – колебательному движению, меняющемуся со временем. Среднее значение амплитуды дифракционного максимума будет отличаться от мгновенной его величины и будет отвечать за дифракционную картину.

$$\langle A \rangle = A_0 \langle \exp(-i\mathbf{u} \cdot \mathbf{G}) \rangle$$

Наличие множителя A_0 отвечает за амплитуду рассеяния для равновесного положения атомов, а экспоненциальный множитель будет уменьшать эту амплитуду из-за колебаний решетки. Разложим экспоненту в ряд по степеням аргумента и произведем ее усреднение.

$$\langle \exp(-i\mathbf{u} \cdot \mathbf{G}) \rangle = 1 - i\langle \mathbf{u} \cdot \mathbf{G} \rangle - \frac{1}{2} \langle (\mathbf{u} \cdot \mathbf{G})^2 \rangle + \dots$$

Нетрудно видеть, что второй член в ряде $= 0$, т.к. тепловые колебания атомов в кристалле хаотичны и атомы в среднем находятся в узлах решетки и никак не коррелируют с направлением вектора обратной решетки $\mathbf{G}$. В третьем члене ряда появится множитель $1/3$, т.к. нас интересует компонента $\mathbf{u}$ вдоль направления $\mathbf{G}$:

$$\langle (\mathbf{u} \cdot \mathbf{G})^2 \rangle = 1/3 \langle u^2 \rangle G^2$$

Разложение $\exp x$ в ряд для первых членов дает $x = 1 + x/1! + x^2/2! + \dots$.
Тогда ряд, полученный для случайных тепловых колебаний решетки

$$1 - \frac{1}{6} \langle u^2 \rangle G^2 + \dots$$

есть разложение экспоненты

$$\exp\left(-\frac{1}{6} \langle u^2 \rangle G^2\right)$$

Интенсивность рассеянной волны, равная квадрату амплитуды, будет

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{1}{3} \langle u^2 \rangle G^2\right)$$

Остается решить вопрос о температурной зависимости экспоненциального множителя, называемого фактором Дебая-Уоллера. Здесь $\langle u^2 \rangle$ – среднеквадратичное смещение атома при тепловых колебаниях, которые можно представить как колебания гармонического осциллятора. Среднее значение потенциальной энергии классического осциллятора в трех измерениях при тепловом равновесии равно $3/2 k_B T$

$$\langle U \rangle = \frac{1}{2} C \langle u^2 \rangle = \frac{1}{2} M \omega^2 \langle u^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

При определении условий для теплового равновесия колебаний атомов в гармоническом осцилляторе мы считали, что $\omega^2 = C/M$, где C – силовая константа для гармонического осциллятора, а M – масса атома, совершающего эти колебания.

Таким образом интенсивность рассеяния излучения при разных температурах определится как

$$I_{h_1 h_2 h_3} = I_0 \exp\left(-\frac{k_B T G^2}{M \omega^2}\right)$$

Для атомов в тепловом равновесии амплитуда рассеяния падает с ростом температуры (Рис. 4.7).

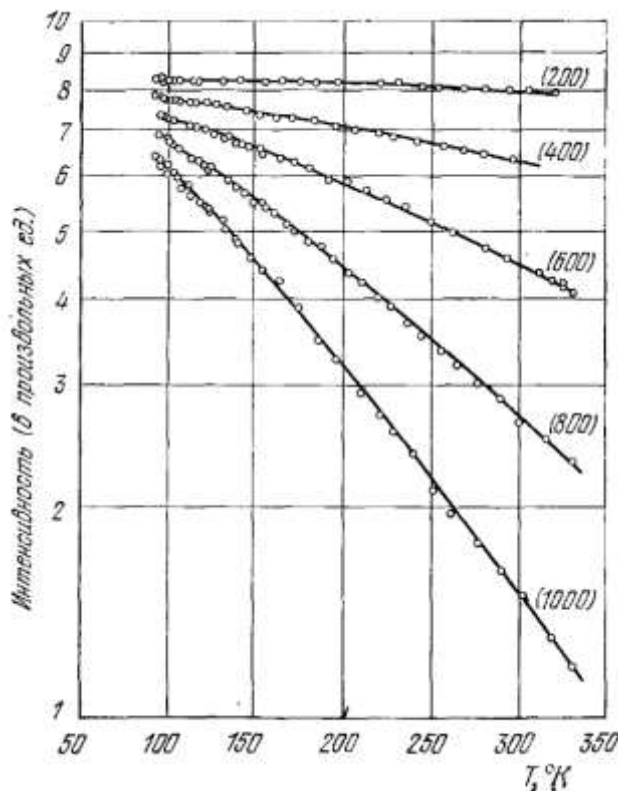


Рис. 4.7. Температурная зависимость интенсивности дифракционных максимумов $(h \ 0 \ 0)$ для алюминия ГЦК структура. Отражения $(h \ 0 \ 0)$ с нечетными значениями h запрещены. Температурная зависимость сильно зависит от величины G обратной решетки.

Однако это не означает, что при нулевой температуре $\langle u^2 \rangle$ будет равен 0. Особенно это принципиально для квантовых кристаллов, для которых и при нулевой температуре амплитуда колебаний атомов может достигать величин десятков процентов от межатомных расстояний.

Задачи к разделу:

1. Показать, что ОЦК решетка будет обратной решеткой для ГЦК кристалла.
2. Решетка обратная к обратной
3. Правило отбора в виде $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$ представляет из себя закон сохранения импульса, куда исчезает импульс $\mathbf{G}$?
4. Почему для ОЦК KCl будут отсутствовать пики отражения от нечетных плоскостей?

Барон (1809) **Жан-Батист Жозеф Фурье** (*Jean-Baptiste Joseph Fourier*; 1768, Осер, Франция – 1830, Париж, Франция) — французский математик и физик. Член Парижской академии наук (1817), Французской академии (1826), иностранный член Лондонского королевского общества (1823), иностранный почётный член Петербургской академии наук (1829). Участник похода египетского похода Наполеона. После похода Наполеон предложил ему пост префекта департамента Изер (1802) и Фурье не мог отказаться от предложения и отправился в Гренобль.

Пауль Петер Эвальд (*Paul Peter Ewald*; 1888, Берлин, Германия – 1985, Нью Йорк, США) — немецкий и американский физик, кристаллограф, член Лондонского королевского общества (1955), Американской академии искусств и наук (1955). Президент Международного союза кристаллографов (1960–1963)

Петер Йозеф Вильгельм Дебай (*Peter Joseph Wilhelm Debye*; 1884 Маастрихт, Нидерланды – 1962 Итака, США) лауреат Нобелевской премии по химии 1936 г и других наград, член многих академий наук и научных обществ, в том числе Национальной академии наук США (1947), Академии наук СССР (1924), Лондонского королевского общества (1933) и др.

Ивар Уоллер (*Ivar Waller* 1898 – 1991) шведский профессор теоретической физики университета Упсалы.

Глава 5 Типы связей в кристаллах

На настоящий момент достоверно известно о существовании четырех фундаментальных взаимодействий (не считая поля Хиггса): гравитационного, электромагнитного, слабого и сильного.

Гравитация (притяжение, всемирное тяготение, тяготение) (от *gravitas*— «тяжесть») — универсальное фундаментальное взаимодействие между всеми материальными телами. В приближении малых (по сравнению со скоростью света) скоростей и слабого гравитационного взаимодействия описывается теорией тяготения Ньютона, в общем случае описывается общей теорией относительности Эйнштейна.

Электромагнитное взаимодействие — существует между частицами, обладающими электрическим зарядом. С современной точки зрения электромагнитное взаимодействие между заряженными частицами осуществляется не прямо, а только посредством электромагнитного поля.

С точки зрения квантовой теории поля, электромагнитное взаимодействие переносится безмассовым бозоном – фотоном (частицей, которую можно представить как квантовое возбуждение электромагнитного поля). Сам фотон электрическим зарядом не обладает, но может взаимодействовать с другими фотонами путём обмена виртуальными электрон-позитронными парами.

Сильное ядерное взаимодействие (цветовое взаимодействие, ядерное взаимодействие) — действует в масштабах порядка размера атомного ядра и менее, отвечая за связь между кварками в адронах и за притяжение между нуклонами (разновидность барионов — протоны и нейтроны) в ядрах. В сильном взаимодействии участвуют кварки и глюоны и составленные из них частицы, называемые адронами (барионы и мезоны).

Слабое взаимодействие — фундаментальное взаимодействие, ответственное, в частности, за процессы бета-распада атомных ядер и слабые распады элементарных частиц, а также нарушение законов сохранения пространственной и комбинированной четности в них. Это взаимодействие называется слабым, поскольку два других взаимодействия, (сильное и электромагнитное), характеризуются значительно большей интенсивностью. Однако оно значительно сильнее четвертого из фундаментальных взаимодействий – гравитационного.

Слабое взаимодействие является короткодействующим — оно проявляется на расстояниях, значительно меньших размера атомного ядра (характерный радиус взаимодействия $2 \cdot 10^{-18}$ м).

Основные характеристики фундаментальных взаимодействий приведены в таблице и схематически показаны на Рис. 5.1.

Взаимодействие	Заряд	Частица-переносчик	Относительная сила	Зависимость от расстояния	Радиус воздействия(м)
Гравитация	Масса	Гравитон (?)	1	$1/r^2$	∞
Слабое	Слабый изоспин	W^+, W^- и Z^0 бозоны	10^{25}	$1/r e^{-m_{W,Z} r}$	10^{-18}
Электромагнитное	Электрический заряд	Фотон	10^{36}	$1/r^2$	∞
Сильное	Цветной заряд	Глюоны	10^{38}	1	10^{-15}

Несмотря на наличие четырех фундаментальных взаимодействий в природе для описания поведения кристаллических твердых тел принципиальным является электромагнитное взаимодействие, которое объясняет многообразие сил, возникающих при взаимодействии атомов. Именно электромагнитное взаимодействие объясняет и силу

сжатия пружины, и силу отталкивания при столкновении тел, и силу трения, и силу сопротивления воздуха и множество других сил, с которыми мы сталкиваемся в повседневной жизни. В макроскопическом рассмотрении есть еще одна сила – сила тяжести, гравитационное притяжение масс тел друг к другу, которая проявляется в каждодневной действительности и важна для нашей жизни, но не является принципиальной для объяснения принципов формирования кристаллических тел и взаимодействия атомов внутри них.

Поведение кристаллических тел, их свойства объясняются особенностями электромагнитного взаимодействия между атомами, составляющими кристаллическую решетку, особенностями и различием распределения электронов и ядер в атомах и молекулах. Наиболее существенным для таких взаимодействий являются особенности поведения наиболее удаленных от ядра электронов – валентных электронов, которыми атомы в кристаллической решетке могут обмениваться.

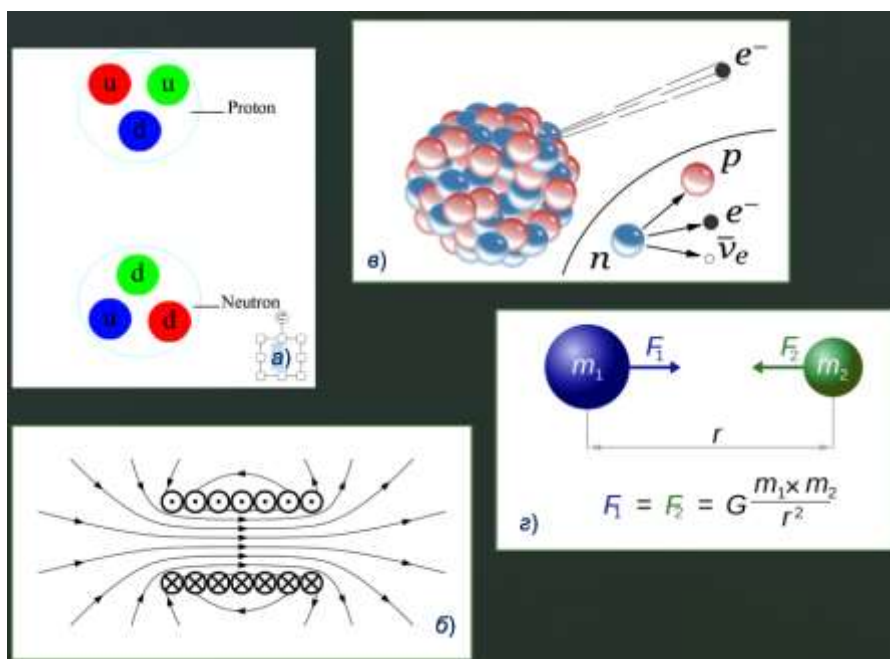


Рис. 5.1 Схематическое изображение фундаментальных взаимодействий в природе: а) сильное взаимодействие – ответственное за удержание нуклонов в ядре; б) электромагнитное взаимодействие – взаимодействие заряженных частиц и электромагнитных полей; в) слабое взаимодействие – ответственно за распад элементарных частиц, например, за бета-распад нейтронов; г) гравитационное притяжение масс.

Связь между атомами и молекулами в кристаллах почти полностью обеспечивается силами электростатического притяжения между разноименными зарядами (электронами и положительно заряженными ионами) и отталкивания между одноименными зарядами. Для обеспечения стабильности твердых тел с помощью сил притяжения и отталкивания между валентными электронами и ионными остовами необходимо выполнить ряд условий на минимизацию суммарной энергии системы:

1. Положительно заряженные ионные остовы должны находиться на расстоянии, минимизирующем электростатическое отталкивание ионов;
2. Отрицательно заряженные электроны должны отвечать аналогичным требованиям – отталкиваясь друг от друга;
3. В то же время электроны должны находиться близко от ионов для обеспечения выигрыша энергии при электростатическом притяжении;
4. При выполнении трех этих условия на выигрыш потенциальной энергии при электростатических взаимодействиях необходимо учитывать принцип

неопределённости Гейзенберга – локализация частицы (как-то электронов или ионов остова) приводит к увеличению кинетической энергии этой частицы.

Последнее условие становится принципиально важным для кристаллов, состоящих из легких атомов, например для кристаллов гелия, квантовые эффекты в которых становятся определяющими их свойства. Такие кристаллы называются квантовыми кристаллами и рассмотрение их свойств будет сделано позже.

Существование стабильных связей между атомами в кристаллах предполагает, что сумма потенциальной и кинетической энергии атомов в кристалле меньше полной энергии свободных атомов, удаленных на бесконечное расстояние. Разность этих двух энергий называется *энергией химической связи* или просто *энергией связи*. Схематично взаимодействие двух атомов приведено на Рис. 5.2, где глубина потенциальной ямы определяет энергию связи

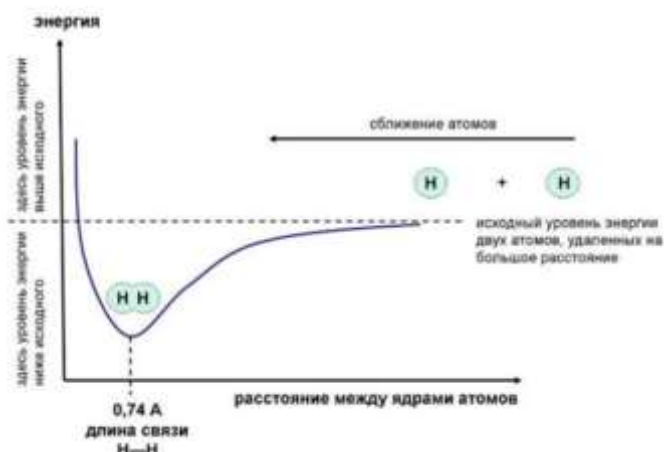


Рис. 5.2. Зависимость энергии двух атомов (водорода) от расстояния между ними. Глубина минимума энергии – это энергия связи между двумя атомами.

Постараемся разобраться в основных особенностях взаимодействия между атомами, удерживающих их в кристаллических структурах.

Начнем, пожалуй, с наиболее простых атомов инертных газов, которые не вступают в химические реакции, и внешняя оболочка которых заполнена.

Взаимодействие Ван-дер-Ваальса. Молекулярные кристаллы.

Инертные газы обладают наиболее высокими энергиями ионизации и распределение электронного заряда в свободном атоме которых имеет сферическую симметрию. Таким образом в первом приближении кристаллическую решетку инертных газов выстраивают шарообразные атомы. Для кристаллов инертных газов наиболее часто встречаемая структура – плотноупакованная, обычно ГЦК решетка, реже ГПУ. Однако для полностью нейтральных шаров не существует никаких сил притяжения, которые должны поддерживать кристаллическую структуру. Для создания сил притяжения необходимо исказить сферическое распределение электронов вокруг атомов остова. Величина этого искажения достаточно маленькая и силы притяжения в кристаллах инертных газов слабы, что обуславливает низкие температуры плавления таких кристаллов. Основное искажение распределения электронов вокруг атома инертного газа связано с силами Ван-дер-Ваальса – Лондона – спонтанной поляризацией нейтрального атома в аналогичном окружении.

Из-за движения электронов вокруг ядра в какой-то момент времени центр отрицательного заряда может не совпадать с положением положительного заряда атома – возникает случайный спонтанный диэлектрический момент. Мгновенный диэлектрический момент этого атома p_1 создает электрическое поле на расстоянии R от себя равное $E=2p_1/(4\pi\epsilon_0 R^3)$

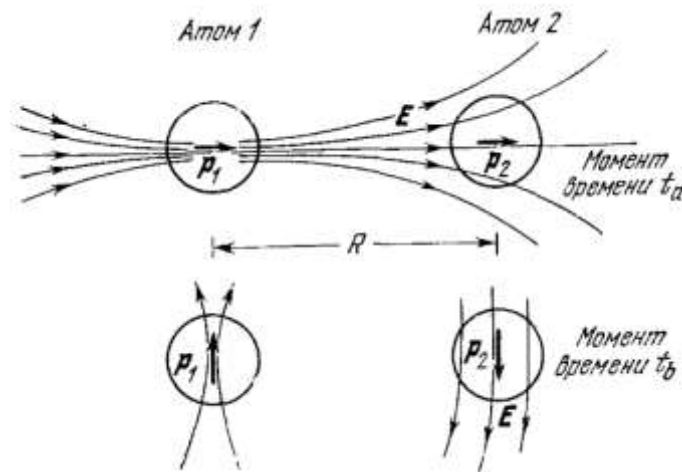


Рис. 5.3. Классическая схема происхождения сил Ван-дер-Ваальса.

Это поле наводит у второго атома, находящегося в точке на расстоянии R от первого атома, мгновенный дипольный момент, определяемый электрическим полем $p_2 = \alpha E = 2\alpha p_1 / (4\pi\epsilon_0 R^3)$, где α – диэлектрическая поляризуемость. Энергия взаимодействия двух дипольных моментов p_1 и p_2 находящихся на расстоянии R запишется как

$$U(R) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{p_1 \cdot p_2}{R^3} - \frac{3(p_1 \cdot R)(p_2 \cdot R)}{R^5} \right] \quad (5.1)$$

Так как дипольные моменты диполей параллельны друг другу, то выражение для потенциальной энергии упростится до

$$U(R) \approx -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2p_1 \cdot p_2}{R^3} = -\frac{4\alpha}{4\pi\epsilon_0} \frac{p_1^2}{R^6}$$

Таким образом сила притяжения, обусловленная Ван-дер-Ваальсовским диполь-дипольным индуцированным взаимодействием, будет обратно пропорциональна шестой степени расстояния между атомами

$$U(R) \approx -\frac{C}{R^6}$$

Оценим константу C в выражении для потенциальной энергии. Дипольный момент имеет размерность $[к\cdot м = J \cdot t \cdot L]$ поляризуемости имеет размерность R^3 . Тогда подставив характерный размер для дипольного момента и поляризуемости порядка $1 \text{ \AA}$, получим для C величину 10^{-17} Дж если брать R в $\text{\AA}$. Для аргона оценка потенциальной энергии дает $5 \cdot 10^{-22} \text{ Дж}$, что соответствует температуре $T \sim 35 \text{ К}$. Температура плавления аргона 84 К , близка к полученной нами оценке. Таким образом притяжением Ван-дер-Ваальса удалось объяснить формирование кристаллов для инертных газов.

Взаимное отталкивание атомов. Однако для малых расстояний должны существовать силы отталкивания. Природа такого отталкивания, например для атомов с заполненной внешней оболочкой, связано с отталкиванием электронного облака одного атома от электронного облака другого атома по принципу Паули. *Принцип Паули* – два электрона не могут находиться в одном и том же квантовом состоянии. Это означает, что когда электронные облака полностью заполненных уровней начинают перекрываться, то это, для выполнения принципа Паули, будет сопровождаться частичным переходом электронов в состояние с большей энергией, что увеличивает общую энергию системы. Таким образом для рассмотрения состояния равновесия Ван-дер-Ваальсовых кристаллов нам необходимо ввести силу отталкивания, которая была бы доминирующей при малых расстояниях. Экспериментальные данные, например по сжимаемости кристаллов из инертных газов, описывают силы отталкивания в виде B/R^{12} , где B – положительная константа. Таким образом взаимодействие атомов инертных газов описывается суммой притяжения на далеких расстояниях и отталкивания на близких:

$$U(R) = \frac{B}{R^{12}} - \frac{C}{R^6} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^6 \right] \quad (5.2)$$

где R — расстояние между центрами частиц, ε — глубина потенциальной ямы, σ — расстояние, на котором энергия взаимодействия становится равной нулю. Такой потенциал носит название потенциала Леннарда-Джонса, который и предложил в 1924 году использовать такой потенциал для описания взаимодействия сферических неполярных молекул (рис. 5.4). Минимум потенциала Леннарда-Джонса находится на расстоянии

$$R_{min} = \sigma\sqrt[6]{2}$$

Для описания сил отталкивания при малых расстояниях используются и другие потенциалы, имеющие доминирующее значение при приближении к 0, например потенциал Борна-Майера

$$U(R) = B \exp(-R/\rho)$$

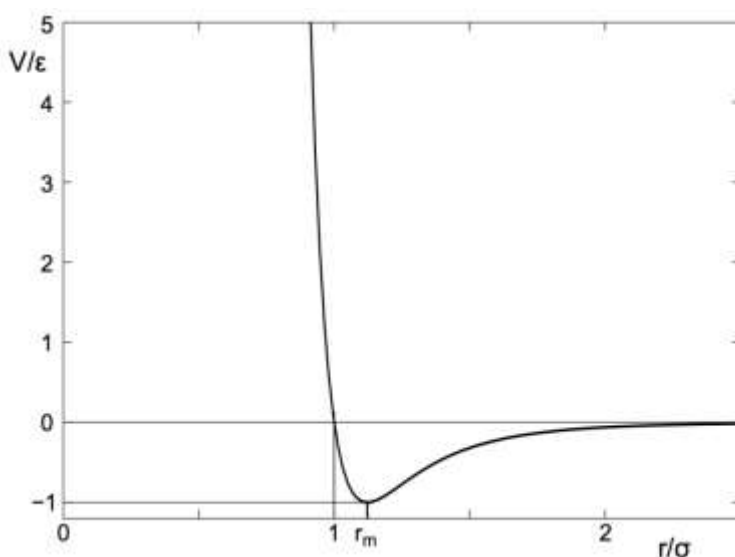


Рис. 5.4. Потенциал Леннарда-Джонса в приведенных координатах.

Стоит отметить, что Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием обусловлено формирование не только кристаллов инертных газов, но и большинства молекулярных кристаллов. Кристалл называется молекулярным, если расстояние между соседними молекулами в нем намного превосходит расстояние между атомами в молекуле. Молекулы связаны между собой слабыми Ван-дер-Ваальсовыми силами, внутри же молекул между атомами действует более прочная ковалентная связь. Таким образом, молекулы в молекулярных кристаллах можно представить отдельными элементами решетки, которые взаимодействуют друг с другом по схеме инертных газов. Примером молекулярного кристалла может служить кристалл фуллерита (рис. 5.5).

Молекулярные кристаллы, как и кристаллы инертных газов, имеют низкую температуру плавления.

Молекула (атом)	Температура Плавления, К	Температура Кипения, К
He – гелий	-	4,2
H ₂ – водород	14,0	20,3
Ne – неон	24,6	27,1
O ₂ – кислород	54,8	90,2
N ₂ – азот	63,3	77,4
Ar – аргон	83,8	87,3
Kr – криптон	115,8	120,0

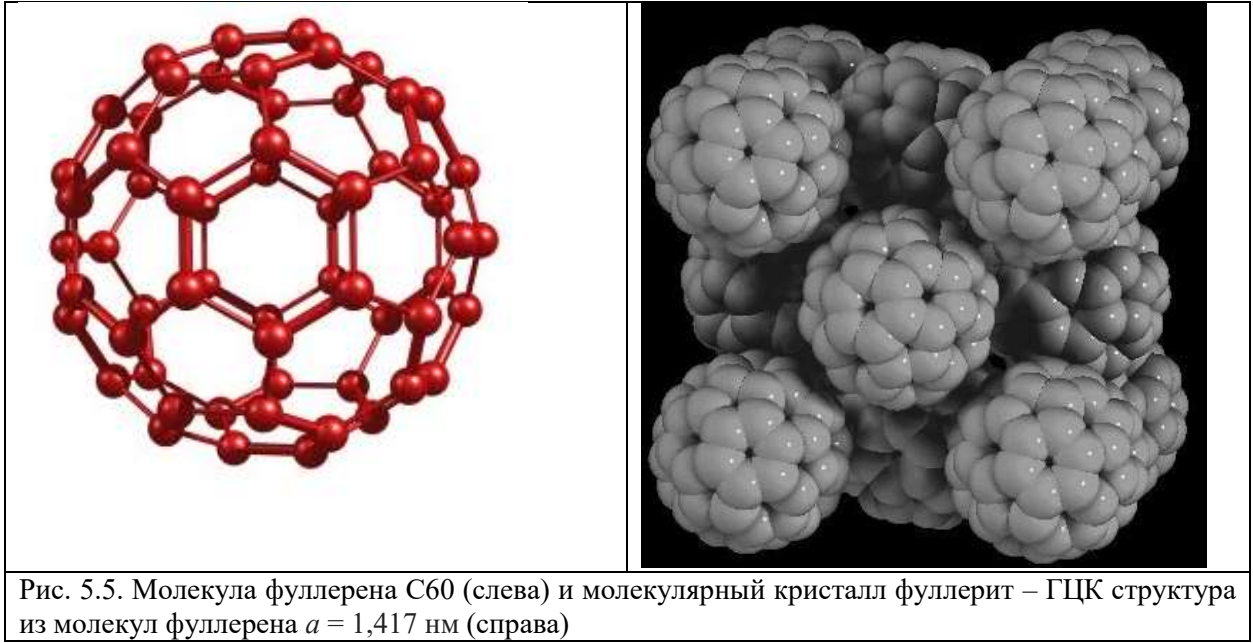


Рис. 5.5. Молекула фуллерена C60 (слева) и молекулярный кристалл фуллерит – ГЦК структура из молекул фуллерена $a = 1,417$ нм (справа)

Равновесные расстояния между атомами в решетке.

Рассмотрим решетку из атомов инертного газа. Если пренебречь кинетической энергией атомов, то для вычисления полной энергии связи в кристалле необходимо просуммировать выражение (5.2) по всем атомам кристалла. Если в кристалле N атомов, то суммарная энергия будет

$$U_{\Sigma} = 1/2 N 4\epsilon \left[\sum_j \left(\frac{\sigma}{p_{ij}R} \right)^{12} - \sum_j \left(\frac{\sigma}{p_{ij}R} \right)^6 \right] \quad (5.3)$$

где расстояние $p_{ij}R$ выражено через расстояние до ближайшего соседа в решетке. Т.к. суммирование идет для всех i и j то каждый вклад в суммирование происходит дважды – поэтому появляется множитель $1/2$. Вычисления для ГЦК структуры с 12 ближайшими соседями дают

$$\sum_j p_{ij}^{-12} = 12,13188, \quad \sum_j p_{ij}^{-6} = 14,45392$$

Из приведенных результатов видно, что ряды быстро сходятся и наибольший вклад вносят только ближайшие соседи. Подставив суммы в (5.3) найдем равновесное расстояние между ближайшими соседями из условия $dU_{\Sigma}/dR=0$, из чего получается $R_0/\sigma=1,09$, которое должно быть для всех кристаллов инертных газов с ГЦК решеткой.

Энергия связи. Теперь в уравнении (5.3) нам известны все необходимые параметры. Подставив найденные величины для нулевой температуры (отсутствует кинетическая энергия) и при нулевом давлении для $R=R_0$ получим

$$U_{\Sigma} = -(2.15)2N\epsilon$$

для всех инертных газов. Однако для реальных кристаллов при нулевой температуре существенными становятся квантовые поправки, связанные с принципом неопределенности Гейзенберга, что уменьшает энергию связи. И эти поправки тем больше, чем легче атом. Легкий атом не может находиться на дне потенциальной ямы, он имеет импульс (и кинетическую энергию) для выполнения условий $\Delta x \Delta(mv) > h/\pi$. В ряду инертных газов Ne, Ar, Kr, Хедля неона такое уменьшение составляет почти 30 %.

Проверку теории взаимодействия в кристаллах инертных газов можно осуществить, экспериментально измеряя *объемный модуль упругости*, определяемый как

$$K = -V \frac{dp}{dV}$$

где V – объем и p – давление. *Сжимаемость* – величина, обратная объемному модулю упругости. Для определения параметров в уравнении суммарной энергии измерения проводят при абсолютном нуле температуры, когда энтропия постоянна и изменение энергии, сопровождаемое изменением объема, связаны термодинамическим тождеством $dU = -pdV$. Тогда

$$K = -V \frac{d^2 U}{dV^2} \quad (5.4)$$

Объемный модуль упругости является мерой жесткости кристалла и соответствует энергии, требуемой для создания деформации в кристалле. Объем Натомов в ГЦК кристалле с постоянной решетки a равен $V = Na^3/4$ – на куб с постоянной решеткой приходится 4 атома. Как было определено раньше для ГЦК решетки расстояние между ближайшими соседями выразится как $R_0 = a/\sqrt{2}$ и $V = NR^3/\sqrt{2}$. Суммарная энергия (5.3) в уравнении (5.4) запишется как

$$U_{\Sigma} = \frac{b_{12}}{V^4} - \frac{b_6}{V^2}$$

где величинами b обозначены $b_{12} = 1/2(12,13)N^5 \varepsilon \sigma^{12}$ и $b_6 = (14,45)N^3 \varepsilon \sigma^6$

В положении равновесия атомов при нулевом давлении $dU_{\Sigma}/dV=0 = -4b_{12}/V^5 + 2b_6/V^3$. Для равновесного объема получаем $V_0 = (2b_{12}/b_6)^{1/2} = (12,13/14,45)^{1/2} N \sigma^3$ и для объемного модуля упругости запишем

$$K = -V \frac{d^2 U}{dV^2} = \frac{20b_{12}}{V_0^5} - \frac{6b_6}{V_0^3} = \sqrt{2} \frac{b_6^{5/2}}{b_{12}^{3/2}}$$

Таким образом, измерения сжимаемости молекулярных кристаллов позволяют определить соотношения между силовыми константами потенциалов, обусловленных индуцированным диполь-дипольным взаимодействием.

Ионные кристаллы. В отличие от молекулярных кристаллов, составные атомы или молекулы которых изначально электронейтральны, ионные кристаллы состоят из положительно и отрицательно заряженных ионов, которые образуют решетку за счет сил кулоновского притяжения и отталкивания. Таким образом, ионная связь обусловлена электростатическим взаимодействием зарядов противоположных знаков. Ранее мы отмечали характерные ионные кристаллы с зарядами противоположных знаков – NaCl и CsCl . Первые две электронные оболочки атома Na полностью заполнены, а на третьем уровне находится один электрон $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, для атома Cl первые две оболочки заполнены, а третьей не хватает одного электрона до полного заполнения – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. В кристалле NaCl электроны перераспределяются между атомами молекулы поваренной соли – натрий отдает свой электрон, который принимает хлор. Таким образом для иона Na^+ электронные уровни будут заполнены $1s^2 2s^2 2p^6$, точно так же, как и для $\text{Cl}^- 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Для заполненных электронных оболочек ионов Na^+ и Cl^- распределение электронной плотности соответствует сферической симметрии инертных газов, что подтверждается рентгеновскими исследованиями. Таким образом для рассмотрения энергий взаимодействия в ионных кристаллах мы можем считать ионы шарами с электрическим зарядом, величина которого не обязательна кратная заряду электрона. Его величина определяется перераспределением электронов между атомами кристалла. Энергия такой связи будет зависеть от *энергии сродства к электрону* – энергия выделяемая или поглощаемая в процессе присоединения электрона к свободному атому с превращением его в отрицательный ион для одного атома молекулы и энергии ионизации атома – наименьшая энергия для удаления электрона от свободного другого атома молекулы и превращении его в положительный ион. В конкретном случае Cl^- и Na^+ . Сродство к электрону определяет окислительную способность частицы. Молекулы с большим сродством к электрону являются сильными окислителями, например, галогены F , Cl , Br .

Электростатическая энергия, или энергия Маделунга.

На больших расстояниях взаимодействие между ионами с зарядом $\pm q$ представляет собой кулоновское притяжение для ионов противоположного знака с потенциалом $\pm q^2/r$ и отталкивание для ионов одного знака. На близких расстояниях необходимо учитывать отталкивание между разноименными ионами, аналогичное отталкиванию для нейтральных атомов инертных газов. Притяжение Ван-дер-Ваальса, определяющее поведение инертных атомов и рассмотренное выше, для ионных кристаллов дает малую поправку в общую электростатическую энергию, называемую энергией Маделунга.

Эрвин Маделунг доказал, что в узлах решетки поваренной соли находятся ионы и ввел «постоянную Маделунга», характеризующую энергию электростатического взаимодействия в ионных кристаллических решетках.

Энергию электростатического взаимодействия одного иона U_i в ионном кристалле можно представить в виде

$$U_i = \frac{z_i e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \frac{z_j}{r_{ij}} \quad (5.5)$$

где $r_{ij} = |r_i - r_j|$ – расстояние между ионами i и j , $z_{i,j}$ – заряд взаимодействующих ионов. Кроме того, необходимо учесть силы отталкивания для ближайших соседей – потенциал Борна-Майера

$$U(R) = B \exp(-R_0/\rho)$$

Таким образом полная энергия иона будет записана в виде

$$U_i = B \sum_j \exp(-r_j/R_0) - \frac{z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \sum_{j \neq i} \frac{z_j}{r_{ij}} = (N_B B \exp(-R_0/\rho) - \frac{z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} M), \quad (5.6)$$

где N_B – количество ближайших соседей в решетке, для которых учитывается отталкивание, M – постоянная Маделунга как результат суммирования по всем соседям, в том числе и далеким, с учетом знака $+$ для одноименных зарядов и $-$ для разноименных. При равновесии атомов в кристалле производная от энергии по r равна нулю, тогда получим

$$N_B R_0^2 B \exp(-R_0/\rho) = \rho \frac{z_i e^2}{4\pi\epsilon_0} M, \quad (5.7)$$

Для вычисления равновесного расстояния необходимо знать константы B и ρ взаимного отталкивания. Суммарная энергия решетки, состоящая из $2N$ ионов, запишется как

$$U_\Sigma = N U_i$$

И подставив равновесное расстояние между ионами в решетке получим

$$U_\Sigma = N U_i = N \frac{z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} M \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right)$$

Сомножитель перед скобкой M в последнем соотношении есть энергия Маделунга.

Вычисление постоянной Маделунга. Расчет постоянной Маделунга сводится к вычислению суммы для зарядов разных знаков (5.5)

$$M = \sum_j \frac{(\pm)}{r_{ij} R_0}$$

Проведем расчет для простейшего случая – одномерной цепочки однозарядных ионов (рис. 5.6)

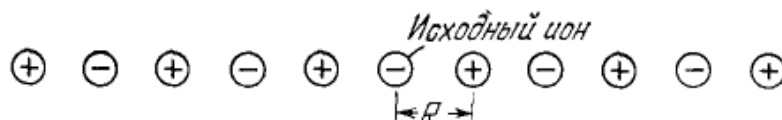


Рис. 5.6. Цепочка ионов противоположного знака. R_0 – расстояние между соседними ионами.

Взаимодействие запишется в виде бесконечного ряда

$$M = 2 \left[1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \right]$$

Двойка появилось из-за суммирования в двух направлениях – вправо и влево от исходного иона. Представленный ряд разноименных взаимодействий является разложением в ряд $\ln(1+x)$ при условии, что $x=1$:

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \frac{x^5}{5} - \dots$$

Таким образом, для одномерной цепочки постоянная Маделунга равна $M=2 \ln 2 = 1,39$. Для трехмерных решеток задача решается аналогичным образом. Постоянные Маделунга для различных соединений зависят от структуры ионного кристалла и определяются координационным числом – количеством ближайших соседей.

Значение постоянной Маделунга

Тип структуры	Пример соединений	Координационное число	M
Хлорид натрия	NaCl, AgCl, CdO, PbS	6	1.747558
Хлорид цезия	CsCl, TlCl, RbF	8	1.763
Вюрцит	ZnS, BeO, ZnO, CdS	4	1.641
Сфалерит (цинковая обманка)	ZnS, CuCl, AgI, HgS	4	1.638

Объемный модуль упругости.

Для ионных кристаллов, так же, как и для Ван-дер-Ваальсовых кристаллов, измерение объемного модуля упругости дает ответ на вопрос о соотношении параметров притяжения соседних атомов в кристалле и их взаимном отталкивании при малых расстояниях.

Например, объем кристалла хлористого натрия, занимаемого N молекулами будет $V=2NR_0^3$, где R_0 – расстояние между ближайшими соседями в положении равновесия. Суммарный объем кристалла определяется объемом, занимаемым одной молекулой $1/4a^3$, где $a=2R_0$. Тогда для модуля объемной упругости запишем

$$K = V \frac{d^2 U}{dV^2} = V \frac{d^2 U}{dR^2} \left(\frac{dR}{dV} \right)^2 + V \frac{dU}{dR} \frac{d^2 R}{dV^2}$$

В состоянии равновесия $R=R_0$ и $dU/dR=0$, значит

$$K = V \frac{d^2 U}{dR^2} \left(\frac{dR}{dV} \right)^2 = V \frac{d^2 U}{dR^2} \left(\frac{1}{6NR_0^2} \right)^2 = V \frac{1}{18NR_0} \frac{d^2 U}{dR^2}$$

Взяв вторую производную из уравнения (5.6) для модуля объемной упругости получим

$$\frac{d^2 U}{dR^2} = \left(\frac{N}{r^2} N_B B \exp \left(-\frac{R_0}{\rho} \right) - \frac{2Nz_i e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0^3} M \right) = \frac{Nz_i e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0^3} M \left(\frac{R_0}{\rho} - 2 \right)$$

$$K = \frac{z_i e^2}{18 \cdot 4\pi\epsilon_0 R_0^4} M \left(\frac{R_0}{\rho} - 2 \right)$$

Подставив в уравнение экспериментальные значения для K можно оценить константу отталкивания ρ . Так для $KClR_0/\rho \sim 10.4$, что позволяет оценить область отталкивания для ионных кристаллов и, в частности для KCl, где $R_0=3.14 \text{ \AA}$, как $\rho = 0.3 \text{ \AA}$.

Теперь зная оценку для ρ можно определить параметры взаимодействия в соотношении для суммарной энергии и энергии на один ион.

$$\frac{U_\Sigma}{N} = -\frac{z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} M \left(1 - \frac{\rho}{R_0} \right) \approx -7,26 \text{ эВ}$$

Теперь зная R_0 и ρ из соотношения (5.7) можно оценить энергетический параметр сил отталкивания для условия $N_B=6$ ближайших соседей $B \sim 3.8 \cdot 10^{-15} \text{ Дж}$.

Ковалентные кристаллы

Ковалентные кристаллы – кристаллы с ковалентными химическими межатомными связями. Ковалентная связь (от лат. *co* – «совместно» и *vales* – «имеющий силу») – химическая связь, образованная перекрытием (обобществлением) пары валентных

(находящихся на внешней оболочке атома) электронных облаков. Обеспечивающие связь электронные облака (электроны) называются *общей электронной парой*. Согласно принципу Паули, атомы с заполненными электронными оболочками отталкиваются. Однако, если оболочки не заполнены, то перекрытие электронных оболочек может происходить без перехода электронов на более высокие электронные уровни. Углероду, кремнию и германию не хватает четырех электронов до заполнения их электронных оболочек, и поэтому атомы этих элементов могут притягиваться за счет перекрытия оболочек.

Пример образования ковалентной связи и выигрыша энергии приведены на примере молекулы водорода рис. 5.7.

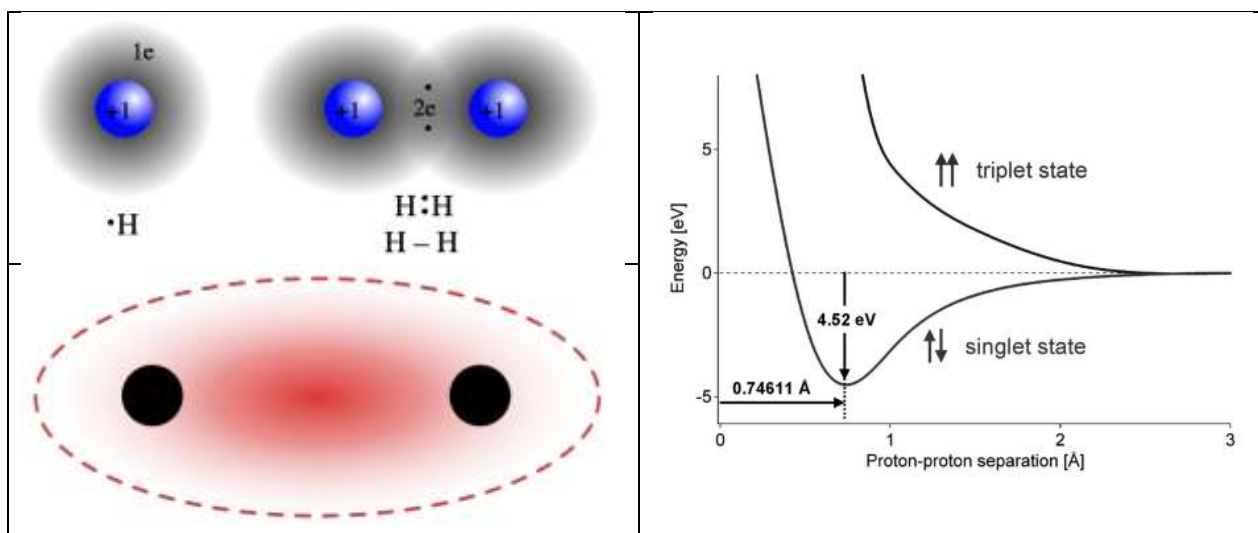


Рис. 5.7. Обобществление электронов атомов водорода при образовании молекулы водорода. На нижнем рисунке изображена плотность электронных состояний в молекуле водорода. Справа приведена зависимость энергии от расстояния между двумя атомами водорода при образовании молекулы водорода в зависимости от спинов электронов.

Для пар одинаковых атомов обобществление электронов с образованием ковалентной связи дает выигрыш в энергии. Характерные энергии ковалентной связи для некоторых пар атомов даны в таблице.

Атомы	Энергия связи		Атомы	Энергия связи	
	эВ	Ккал/моль		эВ	Ккал/моль
H – H	4.5	104	Si – Si	1.8	42
C – C	3.6	83	Ge – Ge	1.6	38
Cl – Cl	2.5	58	Te – Te	1.4	33
P – P	2.2	51	O – O	1.4	33

Ковалентная связь характеризуется явно выраженным свойством направленности. Так ковалентные кристаллы углерода, кремния и германия, имеют структуру алмаза, где каждый атом помещается в центре тетраэдра, образованного четырьмя его ближайшими соседями. Однако заполнение атомов в такой решетке достаточно «просторное». Коэффициент заполнения для структуры алмаза равен 0,34, в то время как для плотноупакованной структуры (ГЦК или ГПУ) – 0,74. В структурах с тетраэдрическими связями каждый атом имеет всего 4 соседних атома, в то время как для плотноупакованных структур количество наиболее близких соседей равно 12.

Электронная конфигурация атома углерода $1s^2 2s^2 2p^2$. Для образования тетраэдрических ковалентных связей электрон с s орбиты переходит в возбужденное состояние с более высоким значением энергии, отвечающее конфигурации $1s^2 2s 2p^3$.

Однако данная конфигурация не имеет сферической симметрии по s состоянию и взаимно перпендикулярное расположение p^3 орбиталей. Оказалось, что наименьшей энергией обладает линейная комбинация из sp орбит и такая гибридизация приводит к образованию четырех (sp^3) -гибридных орбит, электронные облака которых вытянуты по направлению к углам правильного тетраэдра. Каждая из таких орбит может вмещать по два электрона с противоположными спинами. Таким образом, кристалл алмаза образует структуру, в которой вытянутые электронные облака связующих орбит перекрываются таким образом, что каждая орбита имеет два электрона – по одному от каждого соседнего атома. Примеры расположения орбиталей для атомов углерода различных аллотропных модификаций углерода приведены на рис. 5.8.

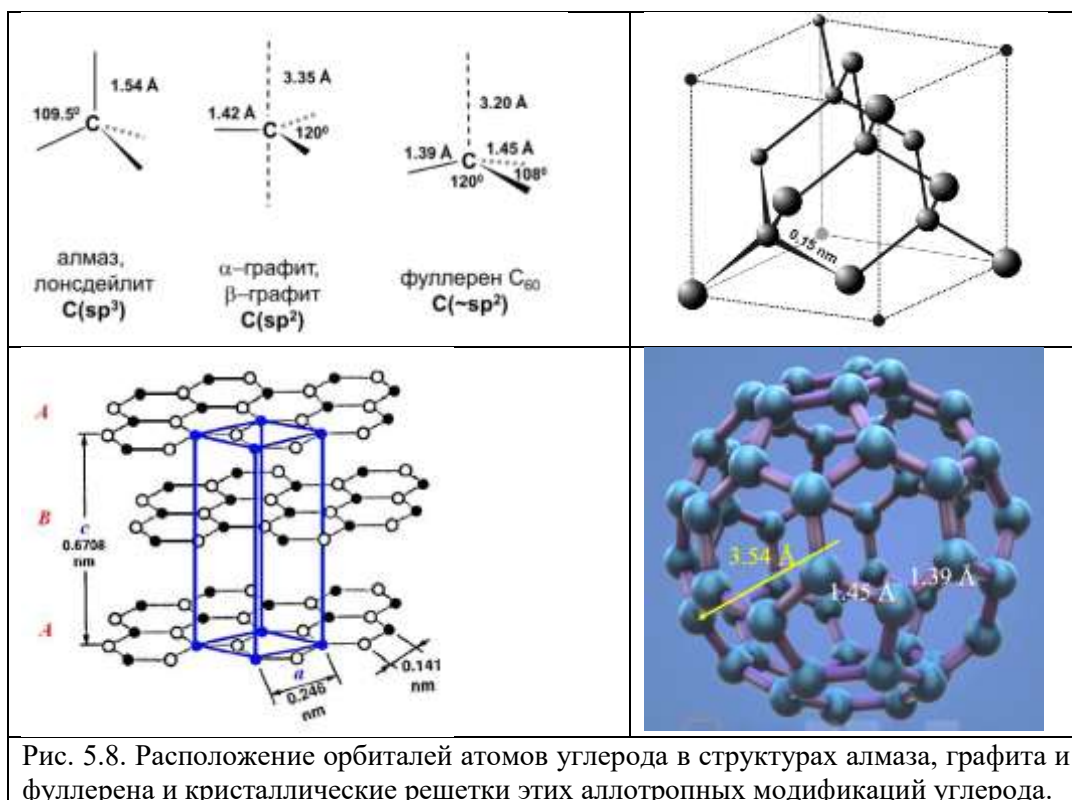


Рис. 5.8. Расположение орбиталей атомов углерода в структурах алмаза, графита и фуллерена и кристаллические решетки этих аллотропных модификаций углерода.

Ковалентные кристаллы образуются чаще всего из элементов IV и близких к ней групп периодической системы элементов с тетраэдрической гибридизацией валентных орбиталей, так что химическая связь осуществляется парами электронов, локализованными между близко расположенными атомами. Вследствие направленности и прочности этой связи, ковалентные кристаллы обладают высокой твёрдостью, упругостью, некоторые из них – хрупкие. Ковалентные кристаллы обычно имеют высокую теплопроводность. Наиболее типичным представителем ковалентных кристаллов является алмаз (C), к ним относятся также кремний (Si), германий (Ge), серое олово α -Sn, ряд соединений из элементов, равноотстоящих вправо и влево от вертикали IV группы периодической системы. Это - соединения $A^{III}B^V$, например, боразон (BN), GaAs, GaSb, InAs, AlP; $A^{II}B^{VI}$ - окись бериллия (BeO), цинкит (ZnO), сфалерит (ZnS), CdTe и др. По характеру электронного спектра все эти соединения – полупроводники, ширина запрещённой зоны которых изменяется в пределах от 0,2 до 2-4 эВ. По мере расхождения по горизонтали периодической системы в соединениях A^IB^{VII} - CuCl, CuBr, AgI ковалентная связь ослабляется и приобретает частично ионный характер, а при спуске вдоль вертикалей возрастает и доля металлизации, напр. кристаллы белого олова β -Sn практически металлические. Для любой пары молекул, формирующих кристаллы, можно ввести параметр асимметричности обобществленных электронов. В таблице приведены значения такой асимметричности.

Степень ионности связи в кристаллах бинарных соединений

Кристалл	Степень ионности связи	Кристалл	Степень ионности связи
Si	0,00	GaAs	0,32
SiC	0,18	GaSb	0,26
Ge	0,00		
		CuCl	0,75
ZnO	0,62	CuBr	0,74
ZnS	0,62		
ZnSe	0,63	AgCl	0,86
ZnTe	0,61	AgBr	0,85
		AgI	0,77
CdO	0,79		
CdS	0,69	MgO	0,84
CdSe	0,70	MgS	0,79
CdTe	0,67	MgSe	0,79
InP	0,44	LiF	0,92
InAs	0,35	NaCl	0,94
InSb	0,32	RbF	0,96

Металлические кристаллы

Металлы характеризуются высокой электропроводностью, и это означает, что значительная часть электронов в металле должна быть свободной, именно это определяет возможность перемещения электронов. Так как внутренние электронные оболочки заполнены, то на атом металла приходится один или два валентных электрона, которые способны свободно перемещаться в кристалле и называются *электронами проводимости*. Кристаллы металлов обладают характерной особенностью – взаимодействие ионных остовов с электронами проводимости (*металлическая связь*) дает выигрыш в энергии за счет уменьшения кинетической энергии валентного электрона по сравнению со свободным атомом металла.

Металлическая связь — химическая связь между атомами в металлическом кристалле, возникающая за счёт перекрытия (обобществления) их валентных электронов. Металлическая связь определяет многие физические свойства металлов, такие как прочность, пластичность, теплопроводность, удельное электрическое сопротивление и проводимость, непрозрачность и блеск. В узлах кристаллической решётки расположены положительные ионы металла. Между ними беспорядочно, подобно молекулам газа, движутся электроны проводимости. Эти электроны удерживают вместе положительные ионы; в противном случае решётка распалась бы под действием сил отталкивания между ионами. Вместе с тем и электроны удерживаются ионами в пределах кристаллической решётки и не могут её покинуть. Когда металл принимает какую-либо форму или растягивается, он не разрушается, потому что ионы в его кристаллической структуре довольно легко смещаются относительно друг друга. Силы связи не локализованы и не направлены. В металлах в большинстве случаев проявляются высокие координационные числа (например, 12 или 8).

Так, щелочные металлы кристаллизуются в кубическую объёмно-центрированную решётку, и каждый положительно заряженный ион щелочного металла имеет в кристалле по восемь ближайших соседей — положительно заряженных ионов щелочного металла. Кулоновское отталкивание одноименно заряженных частиц (ионов) компенсируется электростатическим притяжением к электронам связывающих звеньев, имеющих форму искажённого сплющенного октаэдра — квадратной бипирамиды, высота которой и рёбра базиса равны величине постоянной решётки a кристалла щелочного металла.

Связывающие электроны становятся общими для системы из шести положительных ионов щелочных металлов и удерживают последние от кулоновского отталкивания.

Величина постоянной трансляции решётки a_i кристалла щелочного металла значительно превышает длину ковалентной связи щелочного металла, поэтому принято считать, что электроны в металле находятся в свободном состоянии:

Щелочной металл	Li	Na	K	Rb	Cs
Постоянная решетки a_i , Å	3.502	4.282	5.247	5.690	6.084
Длина ковалентной связи для Me_2 , Å	2.67	3.08	3.92	4.1	4.3

Попробуем оценить выигрыш в энергии при формировании металлического кристалла с обобществленными электронами. Если атомы металла изолированы друг от друга, например в виде газа, то валентные электроны локализованы на каждом атоме и газ из металлических атомов будет диэлектрическим. Кинетическая энергия валентного электрона можно оценить по принципу неопределенности Гейзенберга, принимая размер области локализации электрона в атомные размеры $a \sim 1$ Å, характерный импульс электрона $p \sim \hbar/a$

При конденсации атомов металла в твердое или жидкое состояние волновая функция электрона занимает весь кристалл и а можно считать бесконечным, так что в этом случае импульс электрона близок к 0 по сравнению с кинетической энергией локализованного электрона. Таким образом выигрыш в энергии составляет величину порядка 1 эВ на электрон. Более корректно при таком рассмотрении необходимо учесть принцип запрета Паули, что для всего ансамбля электронов в кристалле даст заполнение по два электрона на уровень энергий от 0 до максимального значения – энергии Ферми. Энергию связи металлического кристалла можно оценить по эмпирической формуле

$$U(R_0) = -(L + \sum_{i=1}^z eV_i),$$

где L – теплота сублимации, V_i – потенциал ионизации i порядка, z – число свободных электронов.

Металлические связи, обусловленные делокализацией электронов в металлах, дают очень широкий спектр физических свойств таких кристаллов. Так температуры плавления и кипения металлов могут меняться в широких пределах. Например:

Ртуть	Hg	$T_{\text{mel}}=234$ K	$T_{\text{boil}}=630$ K
Натрий	Na	$T_{\text{mel}}=371$ K	$T_{\text{boil}}=1160$ K
Вольфрам	W	$T_{\text{mel}}=3690$ K	$T_{\text{boil}}=5950$ K

Водородные связи.

Водородная связь — форма ассоциации между электроотрицательным атомом и атомом водорода **H**, связанным ковалентно с другим электроотрицательным атомом. Водородные связи могут быть межмолекулярными и внутримолекулярными.

Часто водородную связь рассматривают как электростатическое взаимодействие, усиленное небольшим размером водорода, которое разрешает близость взаимодействующих диполей. Тогда об этом говорят как о разновидности донорно-акцепторной связи, невалентном взаимодействии между атомом водорода **H**, ковалентно связанным с атомом **A** группы **A-H** молекулы **RA-H** и электроотрицательным атомом **B** другой молекулы (или функциональной группы той же молекулы) **BR'**. Результатом таких взаимодействий являются комплексы **RA-H...BR'** различной степени стабильности, в которых атом водорода выступает в роли «моста», связывающего фрагменты **RA** и **BR'**.

Аномально высокая теплоемкость воды, а также теплопроводность многоатомных спиртов обеспечивается многочисленными водородными связями. Одна молекула воды может образовать до четырёх классических водородных связей с соседями (с учётом

бифуркатных Н-связей до 5—6). Водородные связи повышают температуру кипения, вязкость и поверхностное натяжение жидкостей. Водородные связи ответственны за многие другие уникальные свойства воды.

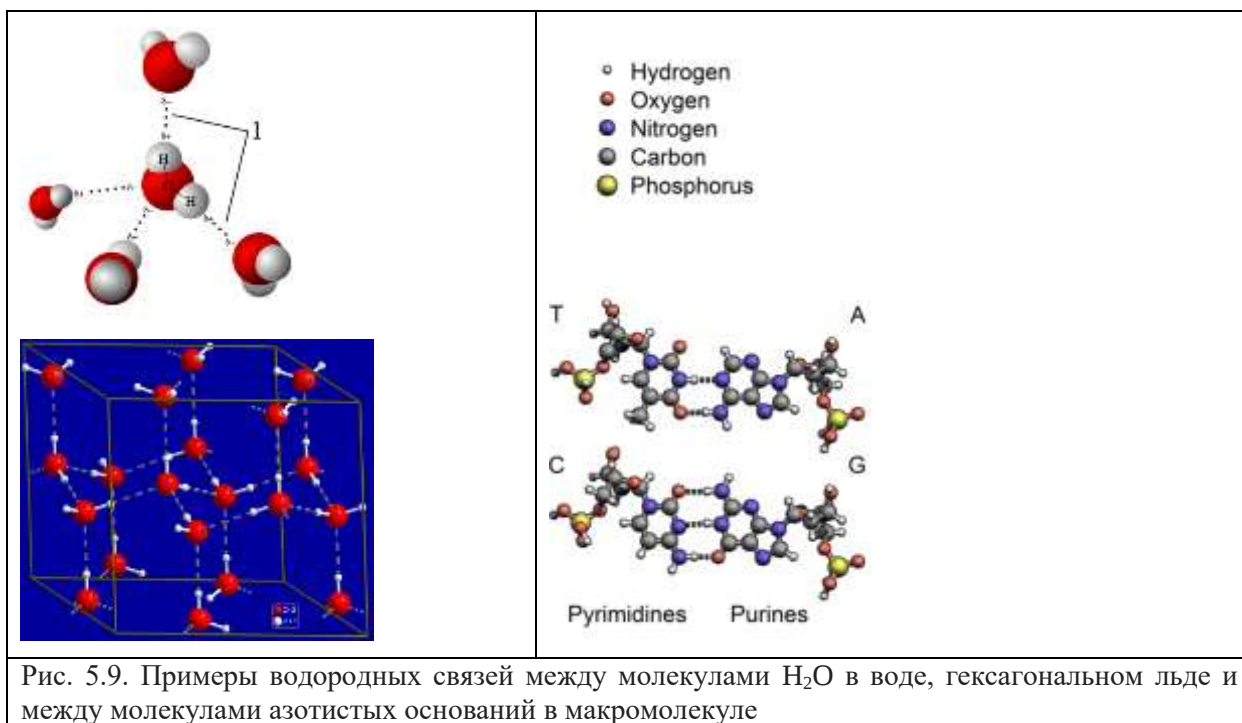


Рис. 5.9. Примеры водородных связей между молекулами H_2O в воде, гексагональном льде и между молекулами азотистых оснований в макромолекуле

Особенностями водородной связи, по которым её выделяют в отдельный вид, является её не очень высокая прочность (водородная связь в 10-20 раз слабее ковалентной связи), её распространенность и важность, особенно в органических соединениях, а также некоторые побочные эффекты, связанные с малыми размерами и отсутствием дополнительных электронов у водорода.

Мы разобрали особенностей энергетических связей, формирующих кристаллы. Схематично распределение электронов в атомах, образующих кристаллы показано на рис. 5.10.

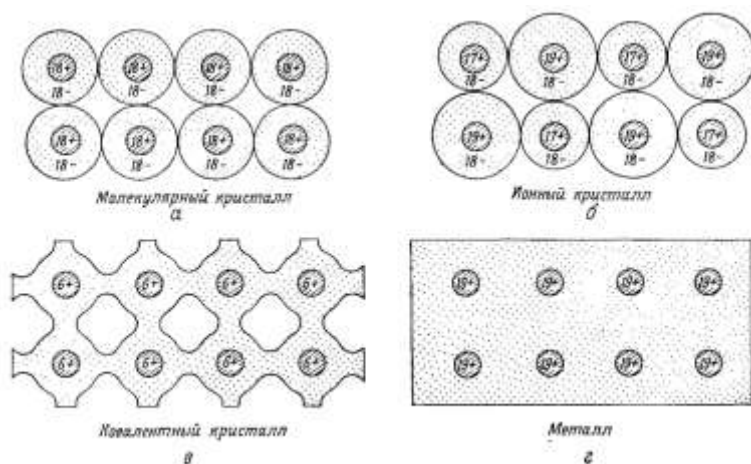


Рис. 5.10. Схематичное изображение распределения электронных зарядов, определяющих основные типы взаимодействия в кристаллах: а) Ван-дер-Ваальсовое взаимодействие молекулярного кристалла Ag ; ионный кристалл – KCl ; ковалентный кристалл углерода C ; металлический кристалл K .

Задачи:

1. Линейный ионный кристалл. Рассмотреть цепочку $2N$ ионов с зарядами противоположного знака $\pm q$. Считать потенциальную энергию отталкивания, описываемую степенным потенциалом B/R^n .
Показать, что в состоянии равновесия $U(R_0) = -2Nq^2 \ln 2 / (4\pi\epsilon_0 R_0) * (1 - 1/n)$
2. Используя значения $B = 2.05 \cdot 10^{-15}$ Дж и $\rho = 0.326$ Å для сил отталкивания в потенциале Борна-Майера рассчитать энергию связи для кристалла KCl с кубической структурой ZnS – сфалерита. Сравнить полученный результат с результатом для ГЦК структуры.
3. Модуль упругости LiF. Рассчитать модуль упругости кристалла LiF, используя экспериментальные величины энергии связи $U = -242,3$ ккал/моль и расстояния между ближайшими соседями $R_0 = 2.014$ Å.

Питер Уэр Хиггс (*Peter Ware Higgs*; 1929 года, Ньюкасл-апон-Тайн, Англия) — британский физик-теоретик, в настоящее время профессор в отставке в Эдинбургском университете. Лауреат Нобелевской премии по физике (2013) совместно с Франсуа Энглером за предсказание бозона Хиггса. Член Королевского общества Эдинбурга (1974), член Лондонского королевского общества (1983).

Вернер Карл Гейзенберг (*Werner Karl Heisenberg*; 1901 Вюрцбург, Германия – 1976, Мюнхен, Германия) – немецкий физик-теоретик, один из создателей квантовой механики, лауреат Нобелевской премии по физике (1932), член ряда академий и научных обществ мира.

Йоханнес Дидерик ван дер Ваальс (*Johannes Diderik van der Waals*; 1837, Лейден – 1923, Амстердам) – голландский физик, лауреат Нобелевской премии по физике (1910). Член Нидерландской королевской академии (1875) с 1896 по 1912 год — секретарь этой академии. Иностранный член Парижской академии наук (1910).

Фриц Вольфганг Лондон (*Fritz Wolfgang London*; 1900, Бреслау Германия – 1954, Дарем, США) – немецкий физик-теоретик. Его фундаментальные труды по теории химической связи и межмолекулярных сил (лондоновские дисперсионные силы) считаются сегодня классическими и рассматриваются в современных учебниках по физической химии. Вместе со своим братом Хайнцем Лондоном он внёс значительный вклад в понимание электромагнитных свойств сверхпроводников (Уравнение Лондонов).

Вольфганг Эрнст Паули (*Wolfgang Ernst Pauli*; 1900 Вена – 1958, Цюрих) — швейцарский физик-теоретик, работавший в области физики элементарных частиц и квантовой механики. лауреат Нобелевской премии по физике (1945).

Джон Эдвард Леннард-Джонс (*Sir John Edward Lennard-Jones*; 1894, Ли – 1954, Сток-он-Трент) — английский физик и химик-теоретик. Член Лондонского королевского общества (1933)

Макс Борн (*Max Born*; 1882, Бреслау – 1970, Геттинген) — немецкий физик-теоретик и математик, один из создателей квантовой механики, лауреат Нобелевской премии по физике (1954). Член ряда научных обществ мира, в том числе иностранный член Академии наук СССР (1934).

Эрвин Маделунг (*Erwin Madelung*; 1881, Бонн – 1972, Франкфурт-на-Майне) – немецкий физик-теоретик. Профессор Кильского, Мюнстерского университета; 1920—1950 профессор Франкфуртского университетов и директор Института теоретической физики.

Энрико Ферми (*Enrico Fermi*; 1901, Рим, Италия – 1954, Чикаго, США) — итальянский физик, наиболее известный благодаря созданию первого в мире ядерного реактора, внёсший большой вклад в развитие ядерной физики, физики элементарных частиц, квантовой и статистической механики. Считается одним из «отцов атомной бомбы». За свою жизнь он получил несколько патентов, связанных с использованием атомной энергии. Лауреат Нобелевской премии по физике (1938). Ферми был одним из немногих физиков, преуспевших как в теоретической физике, так и в экспериментальной. Член Национальной академии деи Линчеи (1935), Национальной академии наук США (1945) иностранный член-корреспондент Академии наук СССР (1929), иностранный почётный член Румынской академии, иностранный член Лондонского королевского общества (1950). Он создал теории бета-распада, замедления нейтронов, в 1939 году ввёл понятие цепной реакции позже принял участие в атомном проекте. В его честь названы распределение Ферми-Дирака, химический элемент *фермий* и др.

Глава 6. Упругие свойства кристаллов

При рассмотрении упругих свойств кристаллов мы считаем кристалл однородной непрерывной средой. Данное приближение – континуальное – справедливо для упругих волн, длина которых больше 10 нм и частота меньше 10^{11} - 10^{12} Гц. При таком рассмотрении мы используем закон Гука и второй закон Ньютона. Закон Гука опирается на утверждение о том, что деформация прямо пропорциональна приложенному напряжению. Закон справедлив для малых деформаций и эти деформации обратимы. Если закон Гука не выполняется, то говорят, что мы находимся в *нелинейной области*.

Рассмотрим, как меняются векторы трансляции кристалла при деформации. Обозначим тройку ортогональных единичных векторов в твердом теле как x_1 , x_2 и x_3 . В результате малой деформации эта тройка векторов изменила свою ориентацию и каждый из векторов – свою длину. Новая тройка векторов будет y_1 , y_2 и y_3 :

$$y_1 = (1 + \varepsilon_{11})x_1 + \varepsilon_{12}x_2 + \varepsilon_{13}x_3$$

$$y_2 = \varepsilon_{21}x_1 + (1 + \varepsilon_{22})x_2 + \varepsilon_{23}x_3$$

$$y_3 = \varepsilon_{31}x_1 + \varepsilon_{32}x_2 + (1 + \varepsilon_{33})x_3$$

, где безразмерные коэффициенты ε_{ij} характеризуют деформацию, и они при малых деформациях много меньше единицы.

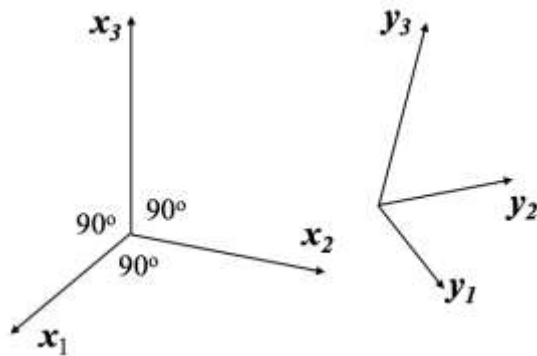


Рис. 6.1. Изменение координационных осей кристалла, используемых для описания состояния кристалла до и в процессе упругой деформации. Единичные ортогональные вектора в недеформированном состоянии x_1 , x_2 и x_3 и в деформированном состоянии y_1 , y_2 и y_3 .

Если вектора x_i были единичные, то длина новых векторов y_j может отличаться от единицы. Изменение длины новых векторов y_j с точностью до первого порядка соответствуют величинам коэффициента ε_{jj} .

Разберемся как влияет деформация на изменение положений точки в кристалле. Первоначально точка имела координаты

$$\mathbf{r} = c_1x_1 + c_2x_2 + c_3x_3$$

Если деформация однородна, то новое положение точки будет

$$\mathbf{r}' = c_1y_1 + c_2y_2 + c_3y_3$$

Деформация однородная – это такое напряженное или деформированное состояние деформируемой среды (тела), когда во всех ее точках напряжения и деформации одинаковы.

Для однородной деформации вектор смещения будет

$$\mathbf{R} = \mathbf{r}' - \mathbf{r} = c_1(y_1 - x_1) + c_2(y_2 - x_2) + c_3(y_3 - x_3)$$

или

$$\mathbf{R}(\mathbf{r}) \equiv (c_1\varepsilon_{11} + c_2\varepsilon_{21} + c_3\varepsilon_{31})x_1 + (c_1\varepsilon_{12} + c_2\varepsilon_{22} + c_3\varepsilon_{32})x_2 + (c_1\varepsilon_{13} + c_2\varepsilon_{23} + c_3\varepsilon_{33})x_3$$

Выражение для вектора смещения может быть записано в более общем виде

$$\mathbf{R}(\mathbf{r}) = u_1(\mathbf{r})x_1 + u_2(\mathbf{r})x_2 + u_3(\mathbf{r})x_3$$

Для случая неоднородной деформации величины u_i характеризуют локальные деформации. При этом коэффициенты деформации ε_{ij} являются тензорами. *Тензор деформации* –

тензор, который характеризует сжатие (растяжение) и изменение формы в каждой точке тела при деформации. По определению тензор деформации записывается как

$$\varepsilon_{ij} = 1/2 \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \sum_l \frac{\partial u_l}{\partial x_i} \frac{\partial u_l}{\partial x_j} \right)$$

Расстояния между точками до и после деформации связаны соотношением

$$dl'^2 = dl^2 + 2\varepsilon_{ij} dx_i dx_j$$

Тензора деформации симметричны, т.е. $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$

Для малых деформаций можно пренебречь квадратичными членами в определении тензора деформации и записать

$$\varepsilon_{ij} = 1/2 \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$$

Тензора деформации можно приводить в виде матрицы

$$\varepsilon_{ij} = \begin{vmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{vmatrix}$$

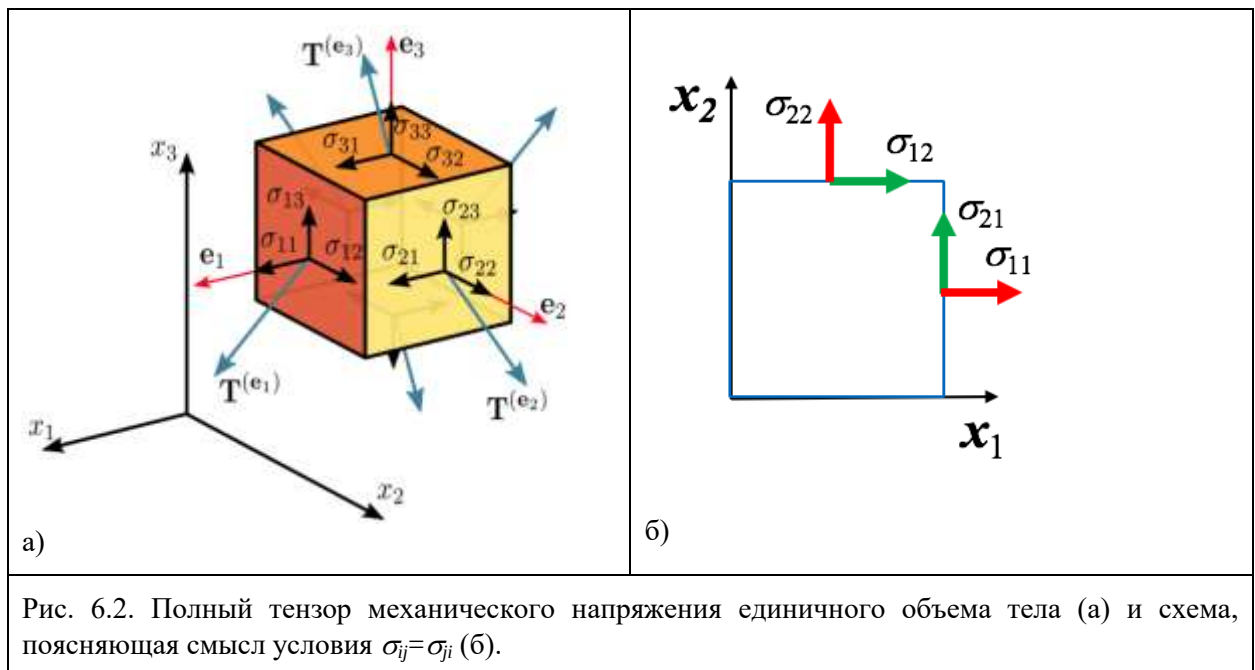
При этом диагональные элементы матрицы определяют изменение размеров ортов, а 3 недиагональных – изменение углов между осями. Изменение объема твердого тела при деформации может быть как положительным, так отрицательным при гидростатическом давлении. Если изначально куб с единичными ортогональными осями имел размеры $V=1$, то после деформации размер будет $V' = y_1 \cdot y_2 \cdot y_3$

$$V' = \begin{vmatrix} 1 + \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & 1 + \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & 1 + \varepsilon_{33} \end{vmatrix} \approx 1 + \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}$$

Таким образом для расширения мы получим

$$\delta \equiv \frac{V' - V}{V} \approx \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}$$

со знаком +, а для сжатия – со знаком –.



Тензор напряжений – тензор второго ранга описывает механические напряжения в произвольной точке нагруженного тела, возникающих в этой точке при его (тела) малых деформациях. В случае объёмного тела, тензор часто записывается в виде матрицы 3х3:

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} T^{(e1)} \\ T^{(e2)} \\ T^{(e3)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} \sigma_1 & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{21} & \sigma_2 & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & \sigma_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_1 & \tau_3 & \tau_2 \\ \tau_3 & \sigma_2 & \tau_1 \\ \tau_2 & \tau_1 & \sigma_3 \end{bmatrix}$$

В матрице введены обозначения для нормальных напряжений – когда направление действия силы перпендикулярно поверхности воздействия, и τ – для тангенциальных напряжений. При нахождении тела в положении равновесия отсутствует ускорение и полный момент сил должен быть равен нулю на плоскостях перпендикулярно осям x_1 и x_2 (рис. 6.2 б). При этом – тангенциальные напряжения равны: $\sigma_{12} = \sigma_{21}$ и в общем виде $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$. Компоненты напряжения имеют размерность силы на единицу площади или энергии на объем; деформации – безразмерны т.к. представляют из себя изменение длины к изначальной длине.

Закон Гука – утверждение, согласно которому, деформация, возникающая в упругом теле (пружине, стержне, балке и т.д.), пропорциональна приложенной к этому телу силе. Следует иметь в виду, что закон Гука выполняется только при малых деформациях. При превышении предела пропорциональности связь между напряжениями и деформациями становится нелинейной.

Для тонкого растяжимого стержня закон Гука имеет вид: $F = k\Delta l$. Здесь F — сила, которой растягивают (сжимают) стержень, Δl — абсолютное удлинение (сжатие) стержня, а k — коэффициент упругости (или жёсткости). Коэффициент упругости зависит как от свойств материала, так и от размеров стержня. Можно выделить зависимость от размеров стержня (площади поперечного сечения S и длины L) явно, записав коэффициент упругости как: $k = ES/L$, E — называется модулем упругости первого рода, или *модулем Юнга* и является механической характеристикой материала. Если ввести относительное удлинение $\varepsilon = \Delta l/L$ и $\sigma = F/S$, то $\sigma = E\varepsilon$. Это предельный переход закона Гука, который справедлив для любых объемов вещества.

В общем случае напряжения и деформации описываются тензорами второго ранга в трехмерном пространстве и имеют по 9 компонент. Связывает их тензор *упругих постоянных* (или постоянные упругой жесткости), который является тензором четвертого ранга C_{ijkl} и имеет 81 компоненту (9×9): $\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl}$

В следствии симметрии тензора C_{ijkl} и тензоров напряжения σ_{ij} и деформации ε_{kl} независимыми являются только 21 компонента тензора упругих постоянных. Для *изотропного* материала тензор упругих постоянных содержит только *два независимых* коэффициента. Можно определить тензора, обратные упругим постоянным – *постоянные упругой податливости* S_{ijkl} : $\varepsilon_{kl} = \sum_{ij} S_{ijkl} \sigma_{ij}$

Размерность величин: для упругой жесткости $[C_{ijkl}] = [\text{сила}]/[\text{площадь}]$ или $[C_{ijkl}] = [\text{энергия}]/[\text{объем}]$;

Для податливости $[S_{ijkl}] = [\text{площадь}]/[\text{сила}]$ или $[S_{ijkl}] = [\text{объем}]/[\text{энергия}]$

Теперь переобозначим тензоры: нормальные напряжений σ_{ii} как σ_i , а сдвиговые как τ_i

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= C_{11}\varepsilon_1 + C_{12}\varepsilon_2 + C_{13}\varepsilon_3 + C_{14}\gamma_1 + C_{15}\gamma_2 + C_{16}\gamma_3 \\ \sigma_2 &= C_{21}\varepsilon_1 + C_{22}\varepsilon_2 + C_{23}\varepsilon_3 + C_{24}\gamma_1 + C_{25}\gamma_2 + C_{26}\gamma_3 \\ \sigma_3 &= C_{31}\varepsilon_1 + C_{32}\varepsilon_2 + C_{33}\varepsilon_3 + C_{34}\gamma_1 + C_{35}\gamma_2 + C_{36}\gamma_3 \\ \tau_1 &= C_{41}\varepsilon_1 + C_{42}\varepsilon_2 + C_{43}\varepsilon_3 + C_{44}\gamma_1 + C_{45}\gamma_2 + C_{46}\gamma_3 \\ \tau_2 &= C_{51}\varepsilon_1 + C_{52}\varepsilon_2 + C_{53}\varepsilon_3 + C_{54}\gamma_1 + C_{55}\gamma_2 + C_{56}\gamma_3 \\ \tau_3 &= C_{61}\varepsilon_1 + C_{62}\varepsilon_2 + C_{63}\varepsilon_3 + C_{64}\gamma_1 + C_{65}\gamma_2 + C_{66}\gamma_3 \end{aligned}$$

Плотность упругой энергии. В соответствии с вышеприведенными соображениями плотность упругой энергии в приближении закона Гука является квадратичной функцией деформации

$$U = 1/2 \sum_{\lambda=1}^6 \sum_{\mu=1}^6 \tilde{C}_{\lambda\mu} \varepsilon_{\lambda} \varepsilon_{\mu}$$

Определим соотношение между $\tilde{C}$ и тензором упругости C . Рассмотрим нормальное напряжение σ_1 , приложенное к соответствующей грани единичного куба (ось x_1 нормальна к этой грани) так, что противоположная грань остается неподвижной. Тогда

$$\sigma_1 = \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_1} = \tilde{C}_{11} \varepsilon_1 + 1/2 \sum_{\beta=2}^6 (\tilde{C}_{1\beta} + \tilde{C}_{\beta 1}) \varepsilon_{\beta}$$

Из этого следует, что постоянные упругой жесткости симметричны относительно перестановки индексов:

$$C_{\alpha\beta} = 1/2(\tilde{C}_{1\beta} + \tilde{C}_{\beta 1}) = C_{\beta\alpha}$$

Из-за симметрии недиагональных компонент тензора упругости количество компонент сокращается с 36 до 21. При наличии свойств симметрии кристаллов количество независимых компонент можно еще сократить. Рассмотрим, для примера, кристаллы с кубической симметрией.

Постоянные упругой жесткости кубических кристаллов. Для кубического кристалла существуют четыре поворотные оси симметрии третьего порядка – при вращении через ось в направлении $\langle 111 \rangle$ на угол в $2\pi/3$ (рис. 6.3).

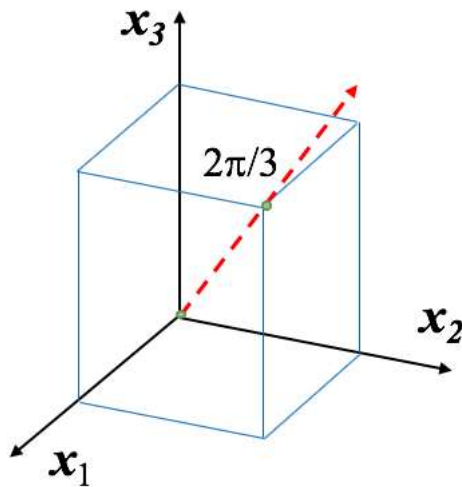


Рис. 6.3. Вращение кубического кристалла вокруг оси 3 порядка на угол $2\pi/3$.

При этом происходит перестановка осей $x_1 \rightarrow x_2 \rightarrow x_3 \rightarrow x_1$, $-x_1 \rightarrow x_3 \rightarrow -x_2 \rightarrow -x_1$,
 $x_1 \rightarrow x_3 \rightarrow -x_2 \rightarrow x_1$, $-x_1 \rightarrow x_2 \rightarrow x_3 \rightarrow -x_1$,

Из первой перестановки очевидно, что $C_{11}=C_{22}=C_{33}$. Точно также вырождаются константы $C_{44}=C_{55}=C_{66}$ и $C_{12}=C_{23}=C_{31}$

Для кубического кристалла есть плоскости симметрии перпендикулярные всем осям. Значит ничего не изменится при замене $x_1 = -x_1$. Но такое изменение меняет константу $\varepsilon_{x_1 x_2}$ на $-\varepsilon_{x_1 x_2}$

Для того, чтобы при этом не изменилась энергия кристалла добавка должна быть с тем же знаком, т.е. C_{16} меняется на $-C_{16} : -\varepsilon_{x_1 x_2} * -C_{16} = \varepsilon_{x_1 x_2} * C_{16}$, но кристалл при таком отражении не изменился. Значит $C_{16} = -C_{16} = 0$. По аналогии для других плоскостей симметрии можно заключить, что $C_{16}=C_{15}=C_{14}=C_{26}=C_{25}=C_{24}=C_{36}=C_{35}=C_{34}=0$. Таким образом для кристалла с

кубической симметрией матрица упругих постоянных между напряжениями и деформациями будет

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \tau_1 \\ \tau_2 \\ \tau_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_2 & \varepsilon_3 & \gamma_1 & \gamma_2 & \gamma_3 \\ C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix}$$

Внешние силы при приложении к телу совершают работу при произведенном перемещении. При деформации происходит накопление потенциальной энергии, которая расходуется на восстановление недеформированного состояния при снятии нагрузки. Потенциальная энергия равна работе внешних сил по деформации тела.

При одноосной деформации удельная потенциальная энергия определяется по формуле

$$U_0 = 1/2 \sigma \varepsilon$$

Для трехмерного случая выражение для U_0 можно записать в виде (формула Клапейрона)

$$U_0 = 1/2 (\sigma_1 \varepsilon_1 + \sigma_2 \varepsilon_2 + \sigma_3 \varepsilon_3 + \tau_1 \gamma_1 + \tau_2 \gamma_2 + \tau_3 \gamma_3)$$

Для кубического кристалла плотность упругой энергии можно записать как

$$U = \frac{1}{2} C_{11} (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + \varepsilon_3^2) + \frac{1}{2} C_{44} (\gamma_1^2 + \gamma_2^2 + \gamma_3^2) + C_{12} (\varepsilon_1 \varepsilon_2 + \varepsilon_2 \varepsilon_3 + \varepsilon_1 \varepsilon_3) \quad (6.1)$$

Для линейно упругого изотропного тела соотношения между напряжениями и деформациями (нормальными и сдвиговыми) сводятся к следующим соотношениям:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \frac{\sigma_1}{E} - \frac{\mu}{E} \sigma_2 - \frac{\mu}{E} \sigma_3 & \varepsilon_2 &= \frac{\sigma_2}{E} - \frac{\mu}{E} \sigma_1 - \frac{\mu}{E} \sigma_3 & \varepsilon_3 &= \frac{\sigma_3}{E} - \frac{\mu}{E} \sigma_1 - \frac{\mu}{E} \sigma_2 \\ \gamma_1 &= \frac{\tau_1}{G} & \gamma_2 &= \frac{\tau_2}{G} & \gamma_3 &= \frac{\tau_3}{G} \end{aligned}$$

где E – модуль Юнга, μ – коэффициент Пуассона, G – модуль сдвига – физическая величина, характеризующая способности материала сопротивляться сдвиговой деформации

$$G = \frac{E}{2(1 + \mu)}$$

Удельную потенциальную энергию можно выразить через напряжение, подставив значение деформации из закона Гука.

$$U_0 = 1/2 E [\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2 - 2\mu(\sigma_1 \sigma_2 + \sigma_2 \sigma_3 + \sigma_3 \sigma_1) + 2(1 + \mu)(\tau_1^2 + \tau_2^2 + \tau_3^2)]$$

Модуль Юнга (модуль продольной упругости, модуль нормальной упругости) — величина, характеризующая способность материала сопротивляться растяжению, сжатию при упругой деформации.

Коэффициент Пуассона — безразмерная величина отношения относительного поперечного сжатия к относительному продольному растяжению и зависит от природы материала, из которого изготовлен образец. Коэффициент Пуассона и модуль Юнга полностью характеризуют упругие свойства изотропного материала.

Объемный модуль упругости и сжимаемости для кубического кристалла.

Рассмотрим однородное расширение, для которого $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \delta/3$. Для такой деформации плотность энергии (6.1) будет равна

$$U = \frac{1}{6} (C_{11} + 2 C_{12}) \delta^2$$

Тогда объемный модуль упругости K определит плотность энергии как

$$U = \frac{1}{2} K \delta^2$$

И для кубического кристалла имеем:

$$K = \frac{1}{3}(C_{11} + 2 C_{12})$$

Упругие постоянные кубических кристаллов (*10¹¹ Па)

Кристалл	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄
Na (210 K)	0.055	0.042	0.049
K	0.046	0.037	0.026
Fe	2.37	1.41	1.16
Al	1.08	0.62	0.28
W	5.01	1.98	1.51
LiF	1.19	0.54	0.53
NaCl	0.486	0.127	0.128
NaBr	0.33	0.13	0.13
KI	0.27	0.043	0.042
MgO	2.86	0.87	1.48
Si	1.66	0.639	0.796
Diamond	10.76	1.25	5.76

Упругие волны в кристалле.

Распространение волн в любой среде описывается волновым уравнением – линейным гиперболическим дифференциальным уравнением в частных производных. Такие уравнения описывают колебательные процессы такие как малые поперечные колебания тонкой мембраны, струны, распространение звука в газах, жидкостях, твердых телах. Последние процессы и будут темой данного раздела.

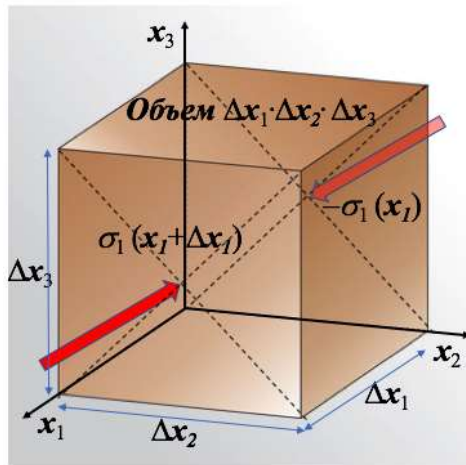


Рис. 6.4. Схема действия сил на элемент объема внутри твердого тела

Рассмотрим объем кристалла $\Delta x_1 \Delta x_2 \Delta x_3$. Этот объем тела при действии на него сил (по второму закону Ньютона) будет испытывать ускорения в направлении оси x_1 (u_1 – смещение в направлении оси x_1) (рис. 6.4)

$$\rho \frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_1}{\partial x_1} + \frac{\partial \tau_2}{\partial x_2} + \frac{\partial \tau_3}{\partial x_3}$$

Из соотношения напряжений и деформаций для кубического кристалла

$$\rho \frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial x_1} + C_{12} \left(\frac{\partial \varepsilon_2}{\partial x_1} + \frac{\partial \varepsilon_3}{\partial x_1} \right) + C_{44} \left(\frac{\partial \gamma_2}{\partial x_2} + \frac{\partial \gamma_3}{\partial x_3} \right)$$

Используя выражение для компонент деформации ε_i имеем

$$\rho \frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 u_1}{\partial x_1^2} + C_{44} \left(\frac{\partial^2 u_1}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 u_1}{\partial x_3^2} \right) + (C_{12} + C_{44}) \left(\frac{\partial u_2}{\partial x_1 \partial x_2} + \frac{\partial u_3}{\partial x_1 \partial x_3} \right) \quad (6.2a)$$

Соответственно движение по двум другим осям будет аналогичным, с заменой индекса 1 на 2, 2 на 3 и 3 на 1.

$$\rho \frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 u_2}{\partial x_2^2} + C_{44} \left(\frac{\partial^2 u_2}{\partial x_3^2} + \frac{\partial^2 u_2}{\partial x_1^2} \right) + (C_{12} + C_{44}) \left(\frac{\partial u_1}{\partial x_1 \partial x_2} + \frac{\partial u_3}{\partial x_2 \partial x_3} \right) \quad (6.2б)$$

$$\rho \frac{\partial^2 u_3}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 u_3}{\partial x_3^2} + C_{44} \left(\frac{\partial^2 u_3}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 u_3}{\partial x_1^2} \right) + (C_{12} + C_{44}) \left(\frac{\partial u_2}{\partial x_3 \partial x_2} + \frac{\partial u_1}{\partial x_1 \partial x_3} \right) \quad (6.2в)$$

Эта система уравнений описывает распространение волн в произвольном направлении в кубическом кристалле и представляет из себя частный случай волновых уравнений.

В общем виде любая волна в многомерном случае записывается в виде

$\Delta u = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}$, где u – неизвестная функция, t – время, Δ – оператор Лапласа. Оператор Лапласа – в многомерном пространстве функции u оставит в соответствие функцию вторых пространственных производных

$$\Delta u = \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \dots + \frac{\partial^2}{\partial x_n^2} \right) u$$

Решением волнового уравнения в общем виде являются бегущие волны с достаточно сложными зависимостями скоростей, направлений движения и направлений отклонения частиц твердого тела от положения равновесия. Однако при определенных направлениях распространения волн в кристаллах измерение их скоростей позволяет измерять упругие постоянные, входящие в волновое уравнение.

Волны в направлении [100] кубических кристаллов.

Одним из решений уравнения (6.2а) для одномерного движения частиц в твердом теле будет продольная волна $u_1 = u_{10} \exp[i(Kx_1 - \omega t)]$, движение по направлениям двух других осей отсутствует. $K = 2\pi/\lambda$ – волновой вектор и ω – угловая частота. Подставляя частное решение для такой волны в уравнение (6.2а) получим уравнение

$$\omega^2 \rho = C_{11} K^2$$

которое определит групповую скорость продольной волны в направлении [100] как

$$v_L = \frac{\omega}{K} = \sqrt{C_{11}/\rho}$$

Другим решением будет поперечная волна, волновой вектор которой совпадает с направлением x_1 , а смещение частиц тела будет происходить в направлении x_2 .

$u_2 = u_{20} \exp[i(Kx_1 - \omega t)]$. Подставив такое решение в уравнение (6.2б) получим зависимость скорости для поперечной волны

$$v_T = \frac{\omega}{K} = \sqrt{C_{44}/\rho}$$

В виду симметрии куба это решение будет аналогично при смещении частиц в направлении оси x_3 . Поперечные волны в кубическом кристалле в направлении [100] дважды вырожденные. Таким образом измеряя скорость продольных и поперечных волн в направлении [100] мы из трех независимых компонент тензора упругих постоянных определяем C_{11} и C_{44} .

Волны в направлении [110] кубических кристаллов.

Особенностью движения волны в направлении диагонали плоскости $x_1 x_2$ заключается в том, что таких волн движения с поперечными поляризациями не вырождаются – поляризация вдоль оси x_3 имеет силовые константы отличные от поляризации вдоль диагонали $-x_1 x_2$. Кроме этого, есть еще продольная волна с движением частиц по направлению диагонали $x_1 x_2$.

Рассмотрим волну сдвига, распространяющуюся в плоскости $x_1 x_2$ со смещением частиц (поляризацией) по осям x_3 : $u_3 = u_{30} \exp[i(K_{x1} x_1 + K_{x2} x_2 - \omega t)]$. Тогда из уравнения (6.2в) получим

$$\omega^2 \rho = C_{44} (K_{x1}^2 + K_{x2}^2) = C_{44} K^2$$

Полученный результат не зависит от направления распространения волны в плоскости $x_1 x_2$.

Рассмотрим волну в плоскости $x_1 x_2$, при этом смещение частиц так же происходит в плоскости $x_1 x_2$:

$$u_1 = u_{10} \exp[i(K_{x1} x_1 + K_{x2} x_2 - \omega t)] \quad u_2 = u_{20} \exp[i(K_{x1} x_1 + K_{x2} x_2 - \omega t)].$$

Подстановка в уравнения (6.2а) и (6.2б) дает:

$$\omega^2 \rho u_1 = (C_{11}K_{x1}^2 + C_{44}K_{x2}^2)u_1 + (C_{12} + C_{44})K_1K_2u_2 \quad (6.3)$$

$$\omega^2 \rho u_2 = (C_{11}K_{x2}^2 + C_{44}K_{x1}^2)u_2 + (C_{12} + C_{44})K_1K_2u_1$$

При распространении волны вдоль направления [110] $K_{x1}=K_{x2}=K/\sqrt{2}$. Решение этой системы может быть в случае равенства нулю определителя

$$\begin{vmatrix} -\omega^2 \rho + 1/2(C_{11} + C_{44})K^2 & 1/2(C_{12} + C_{44})K^2 \\ 1/2(C_{12} + C_{44})K^2 & -\omega^2 \rho + 1/2(C_{11} + C_{44})K^2 \end{vmatrix} = 0$$

Квадратное относительно $\omega^2 \rho$ уравнение имеет корни

$$\omega^2 \rho = 1/2(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})K^2 \quad \omega^2 \rho = 1/2(C_{11} - C_{12})K^2$$

Первый корень описывает продольную волну, второй – поперечную.

Подставив решения в уравнение (6.3) получим

$$\frac{1}{2}(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})K^2 u_1 = \frac{1}{2}(C_{11} + C_{44})K^2 u_1 + \frac{1}{2}(C_{12} + C_{44})K^2 u_2$$

для первого корня. И получаем что перемещение будет отвечать соотношению $x_1=x_2$ – перемещение происходит в направлении распространения волны – продольная волна. Для второго корня перемещение определится как

$$\frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})K^2 u_1 = \frac{1}{2}(C_{11} + C_{44})K^2 u_1 + \frac{1}{2}(C_{12} + C_{44})K^2 u_2$$

, что будет верно при $x_1 = -x_2$ – перемещение частиц происходит в направлении перпендикулярно направлению распространения волны – это условие для поперечной волны.

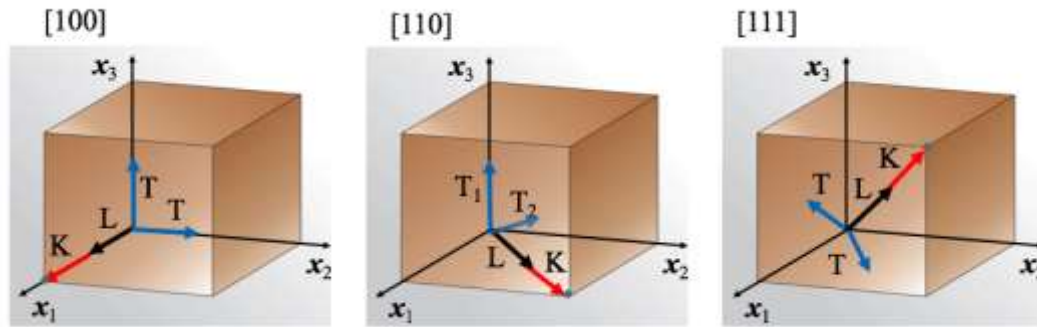


Рис. 6.5. Эффективные упругие постоянные, определяемые из измерения скоростей трех типов упругих волн, распространяющихся в главных направлениях кубических кристаллов

При измерении в направлениях [100] скорость продольной волны определяется C_{11} , поперечная волна (дважды вырожденная) – C_{44} ; при измерении скорости волны в направлении [110] обусловлены: L – соотношением $\frac{1}{2}(C_{11}+C_{12}+2C_{44})$, для поперечных волн $T_1 - C_{44}$, $T_2 - \frac{1}{2}(C_{11}-C_{12})$; скорость продольной волны в направлении [111] позволяет измерить $\frac{1}{3}(C_{11}+2C_{12}+4C_{44})$ и скорость дважды вырожденной поперечной волны определится соотношением $\frac{1}{3}(C_{11}-C_{12}+C_{44})$.

Температурная зависимость постоянных упругой жесткости имеют тенденцию к уменьшению с увеличением температуры. Типичные графики приведен на рис. 6.6.

Анизотропия упругих констант твердых тел.

Как было отмечено выше, для изотропных твердых тел, силовые константы сводятся к двум величинам – модулю Юнга и модулю сдвига, которые связаны друг с другом через коэффициент Пуассона. Таким образом измеряя две константы можно получить информацию о поведении изотропного тела при деформации и о распространении упругих волн в таком теле. Однако большинство твердых тел анизотропно, т.е. их свойства зависят от их кристаллографической ориентации. Одним из ярких примеров таких анизотропных тел является графит. На рис. 6.7 приведены измеренные величины

анизотропных силовых констант и скорости звука в кристаллах графита при разных поляризациях и разных частотах звука.

Из результатов измерений хорошо видна сильная анизотропия модуля Юнга для графита в разных направлениях, равно как и сильная анизотропия скоростей звука в зависимости от направления распространения звука и его поляризация. По результатам измерений были вычислены силовые константы: $C_{11}=(66.17\pm2.34)$ ГПа; $C_{13}=(9.14\pm1.29)$ ГПа; $C_{33}=(3.57\pm0.51)$ ГПа; $C_{44}=(1.15\pm0.05)$ ГПа; $C_{66}=(17.76\pm1.71)$ ГПа, которые отличаются почти на два порядка.

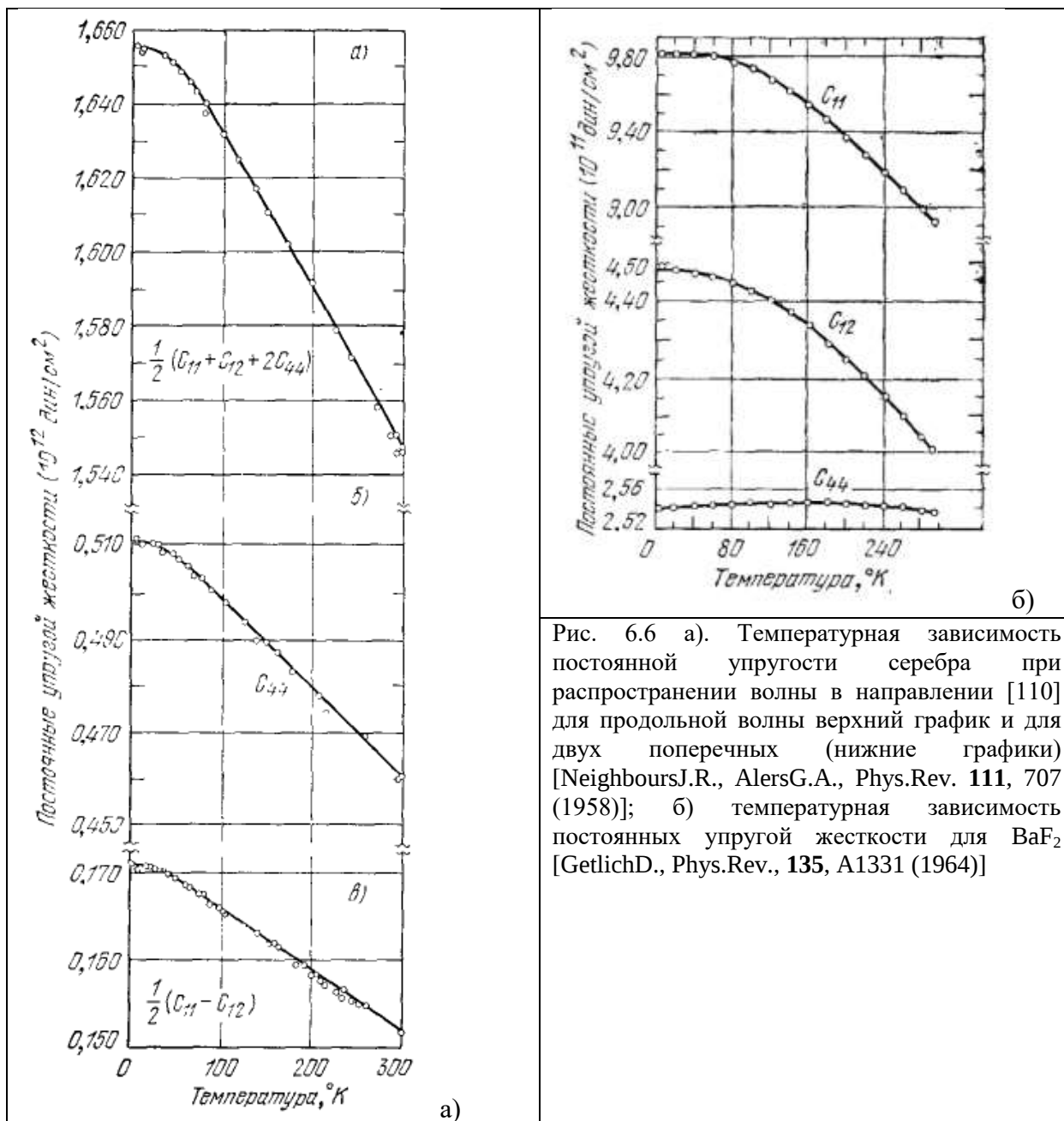


Рис. 6.6 а). Температурная зависимость постоянной упругости серебра при распространении волны в направлении [110] для продольной волны верхний график и для двух поперечных (нижние графики) [Neighbours J.R., Alers G.A., Phys.Rev. **111**, 707 (1958)]; б) температурная зависимость постоянных упругой жесткости для BaF₂ [Getlich D., Phys.Rev., **135**, A1331 (1964)]

Экспериментальные методы измерения скорости звука.

Как было показано выше измерение скорости звука дает информацию об упругих постоянных твердых тел, о силах взаимодействия между атомами кристаллической структуры. Поэтому вкратце остановимся на методах изучения и экспериментальных особенностях таких исследований.

Импульсные методы. В основе импульсных методов лежит измерение времени распространения коротких импульсов сжатия-растяжения или коротких гармонических

цугов по приготовленному монокристаллическому образцу, кристаллографические направления в котором заранее выбраны. Импульсный метод был предложен Френсисом Бэконом для измерения скорости звука в воздухе. В первой половине XVII в «Новом органоне онуказал на возможность определения скорости звука путём сравнения промежутков времени между вспышкой света и звуком выстрела. Для твердых тел в качестве источника и приемника смещений используют кристаллы пьезоэлектрика, например кварца. (Рис. 6.8). Скорость распространения волн определяется по времени между последовательными отражениями от торцов образца.

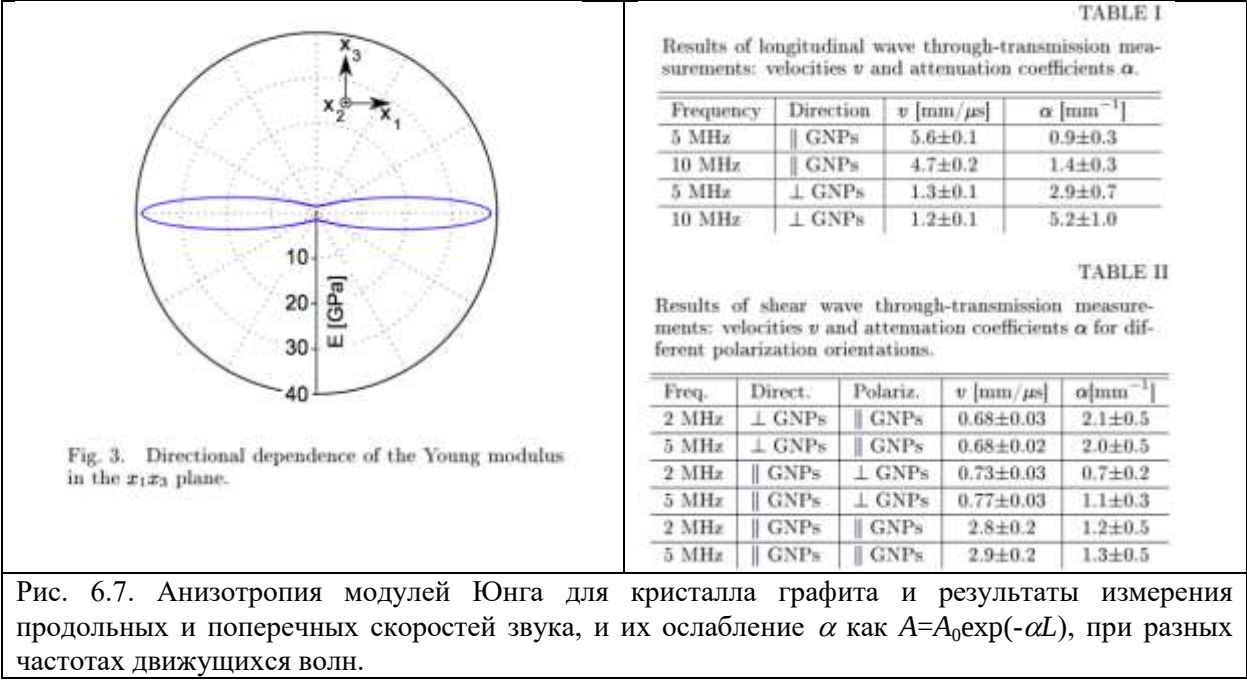
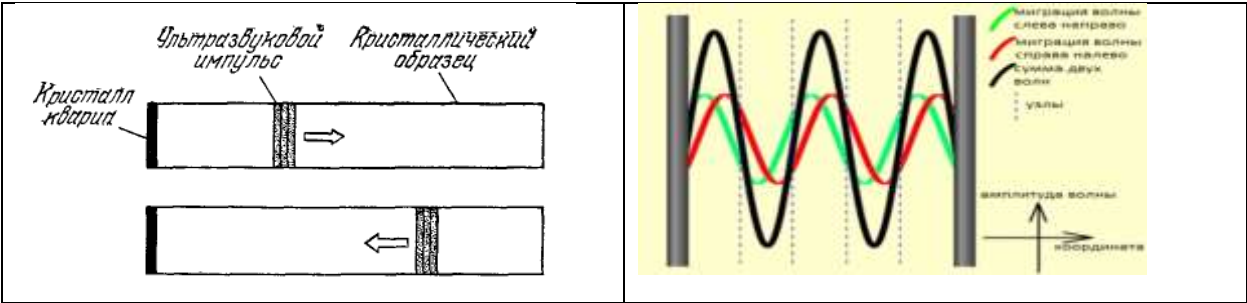


Рис. 6.7. Анизотропия модулей Юнга для кристалла графита и результаты измерения продольных и поперечных скоростей звука, и их ослабление α как $A=A_0\exp(-\alpha L)$, при разных частотах движущихся волн.

Проблемы в импульсном изучении скорости распространения звуковых волн связаны с передачей импульса от источника к исследуемому телу. С одной стороны, различие в размерах образца и источника – геометрическая дисперсия – приводит к «размазыванию импульса», трехмерное движение импульса с отражением от стенок кристалла. С другой стороны, дисперсия скорости волн приводит к расплыванию фронта импульса, что осложняет определение временных интервалов. Кроме того, импульсная методика не позволяет определять зависимости скорости распространения волн о частоты колебания.



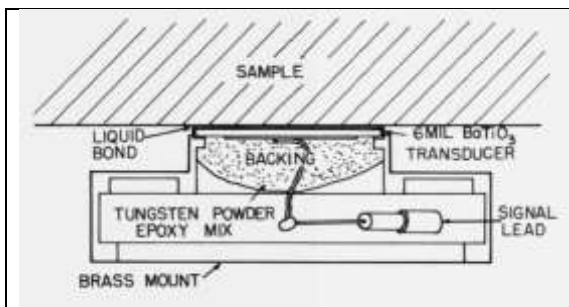


Рис. 6.8. Импульсная методика измерения скорости звука в твердых телах и схема излучателя-приемника импульсов (левые рисунки) и резонансные условия при возникновении стоячей волны – величины смещений частиц в твердом теле (правый график).

В качестве способа регистрации скорости звука в оптически прозрачных кристаллах используются оптические методы, когда в широком звуковом пучке луч света дифрагирует на «мгновенном» изменении плотности кристалла с длиной волны звука.

Второй способ заключается в возбуждении гармонической волны в образце и определении резонансных частот и длин волн, укладывающихся четное число раз на двойной длине образца – резонансный метод измерений. В качестве детектора стоячей волны может быть пьезоэлектрический датчик, аналогичный генератору, прикрепляемый к второму торцу кристалла.

Разновидностью резонансных измерений является способ периодического запуска в кристалл импульсов, соизмеримость времени прохождения сигнала с частотой запуска импульсов даст резонансное усиление амплитуды регистрируемого сигнала. В этих условиях регистрация возможна по интерференции оптических волн лазерного излучения.

Задачи:

1. Показать, что для продольной волны в кубическом кристалле, распространяющейся в направлении $[111]$, скорость продольной волны равна $v_L = [1/3(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})]^{1/2}$
2. Показать, что для поперечной волны в кубическом кристалле, распространяющейся в направлении $[111]$, скорость будет дважды вырожденная и ее величина будет равна $v_T = [1/3(C_{11} - C_{12} + C_{44})]^{1/2}$

Бенуа Поль Эмиль Клапейрон (*Benoît Paul Émile Clapeyron*; 1799 Париж – 1864 Париж) – французский физик и инженер. Член-корреспондент Петербургской академии наук. В 1858 г. был избран в члены Парижской академии наук на место Коши. Его имя также внесено в список величайших ученых Франции, помещенный на первом этаже Эйфелевой башни.

Томас Юнг (*Thomas Young*; 1773, Милвертон – 1829, Лондон) — английский ученый широкого профиля: физик (один из создателей волновой теории света, ввел понятие механической энергии и представление о модуле упругости), механик, врач, астроном, филолог и востоковед. Полиглот — владел 13 языками. Учёный секретарь Лондонского королевского общества, иностранный член Французской и Шведской академий наук. Занимаясь египтологией, вплотную подошёл к расшифровке древнеегипетской иероглифики, в англоязычном мире именно Юнг, а не Шампольон, считается дешифровщиком египетского письма. За широту интересов и фундаментальность вклада в науку его охарактеризовали как «последнего человека, который знал всё».

Симеон Дени Пуассон (*Siméon Denis Poisson*; 1781, Питивье, Франция – 1842, Со, Франция) французский математик, механик и физик. Член Парижской академии наук (1812), иностранный член Лондонского королевского общества (1818), иностранный почётный член Петербургской академии наук (1826).

Пьер-Симон, маркиз де Лаплас (*Pierre-Simon de Laplace*; 1749, Бомон-ан-Ож – 1827, Париж) — французский математик, механик, физик и астроном, известен работами в области небесной механики, дифференциальных уравнений, один из создателей теории вероятности. Заслуги Лапласа в области чистой и прикладной математики и особенно в астрономии громадны: он внес вклад почти все разделы этих наук. Лаплас состоял членом шести академий наук и королевских обществ, в том числе Петербургской академии наук (1802), Его имя также внесено в список величайших ученых Франции, помещенный на первом этаже Эйфелевой башни.

Глава 7. Колебания решетки, фононы.

Рассмотрим динамику колебаний атомов в кристаллической решетке. Расположим начало координат в центре одной из элементарных ячеек кристалла. Вектор трансляции $\mathbf{l}$ задает положение центра другой аналогичной элементарной решетки. Вектор $\boldsymbol{\rho}_j$ задает положение равновесия каждого из n атомов элементарной ячейки (рис. 7.1). Положение равновесия каждого атома в элементарной ячейке на расстоянии вектора трансляции определится как

$$\mathbf{r}_{l,j}^{(0)} = \mathbf{l} + \boldsymbol{\rho}_j$$

Если обозначить через $\mathbf{u}_{l,j}$ вектор смещения j атома из положения равновесия, то положение атома будет

$$\mathbf{r}_{l,j} = \mathbf{r}_{l,j}^{(0)} + \mathbf{u}_{l,j}$$

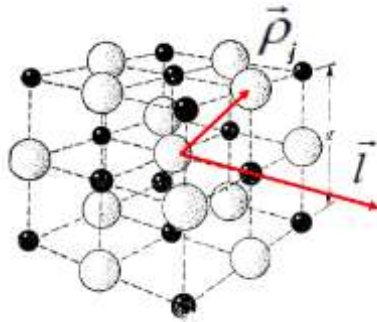


Рис. 7.1. Кристаллическая структура хлористого натрия как пример элементарной ячейки. Базис состоит из ионов Na^+ с координатами 000 ; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$; $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$; $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ и ионов Cl^- с координатами $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}00$; $0\frac{1}{2}0$; $00\frac{1}{2}$. Вектора $\boldsymbol{\rho}_j$ и $\mathbf{l}$ (вектор трансляции) задают положения соответствующих ионов в элементарной ячейке и центра другой аналогичной элементарной ячейки.

Скорости атомов при их отклонениях от положения равновесия равны

$$\mathbf{v}_{l,j} = \dot{\mathbf{r}}_{l,j} = \dot{\mathbf{u}}_{l,j}$$

Суммарная кинетическая энергия атомов кристалла определится как

$$W_{kin} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \sum_l^N M_j (\dot{\mathbf{u}}_{l,j})^2$$

, где суммирование проходит по всем nN атомам (ионам) элементарной ячейки и по всем N элементарным ячейкам кристалла, M_j – масса j атома.

Потенциальная энергия кристаллической решетки U_{Pot}

$$U_{Pot} = U_{Pot}(\{\mathbf{r}_{l,j}^i\})$$

зависит от положения всех nN атомов в кристалле по всем координатам (i), их поляризуемости, распределением электронов вблизи ядер, и это распределение электронов будет непрерывно меняться по мере перемещения ядер друг относительно друга. Однако в первом приближении, как мы рассматривали в первых главах, можно ограничиться взаимодействием с ближайшими соседями. Расчет динамики решетки проводят при температуре $T=0$ и в равновесии энергия кристалла должна быть минимальна.

Можно оценить, насколько быстро подстраивается электронная система атома в перемещение ядер при их движении вблизи положения равновесия. Инерционность электронной системы будет в $(m/M)^{1/2} \sim 10^{-2}$ меньше инерционности ядер, так что с точностью порядка процента мы можем рассматривать движение атомов в кристалле как материальных точек. Это приближение называется «адиабатическим».

Уравнения движения атомов в кристалле.

Для описания эволюции динамической системы используется принцип наименьшего действия лагранжиана, который для системы атомов в кристалле будет представлять из себя разность кинетической и потенциальной энергий:

$$L = W_{kin} - U_{Pot}$$

Так как в выражении $\mathbf{r}_{l,j} = \mathbf{r}_{l,j}^{(0)} + \mathbf{u}_{l,j}$ для координат частиц в кристалле $\mathbf{r}_{l,j}^{(0)}$ не меняется, то в качестве независимых переменных выберем $\mathbf{u}_{l,j}$ или их три независимых координаты $u_{l,j}^i$. Для малых смещений от положения равновесия по сравнению с межатомным расстоянием d потенциальную энергию можно разложить в ряд по смещениям $u_{l,j}^i$

$$\begin{aligned} U_{Pot}(\{r_{l,j}^i\}) &= U_{Pot}(\{r_{l,j}^{i(0)}\}) + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^n \sum_{l=1}^N \frac{\partial U_{Pot}(\{r_{l,j}^i\})}{\partial r_{l,j}^i} \Big|_{\{r_{l,j}^i\}=\{r_{l,j}^{i(0)}\}} u_{l,j}^i \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i',i=1}^3 \sum_{j',j=1}^n \sum_{l',l=1}^N \frac{\partial^2 U_{Pot}(\{r_{l,j}^i\})}{\partial r_{l,j}^i \partial r_{l',j'}^{i'}} \Big|_{\{r_{l,j}^i\}=\{r_{l,j}^{i(0)}\}} u_{l,j}^i u_{l',j'}^{i'} \\ &+ \frac{1}{6} \sum_{i'',i',i=1}^3 \sum_{j'',j',j=1}^n \sum_{l'',l',l=1}^N \frac{\partial^3 U_{Pot}(\{r_{l,j}^i\})}{\partial r_{l,j}^i \partial r_{l',j'}^{i'} \partial r_{l'',j''}^{i''}} \Big|_{\{r_{l,j}^i\}=\{r_{l,j}^{i(0)}\}} u_{l,j}^i u_{l',j'}^{i'} u_{l'',j''}^{i''} + \dots \end{aligned}$$

Первый член в разложении – это потенциальная энергия кристалла в положении равновесия и не зависит от смещений, второй член равен нулю, т.к. в положении равновесия потенциальная энергия равна минимуму и производная по смещениям в таком положении равна =0. Таким образом, зависимыми от смещения будут производные второго порядка – это приближение называется гармоническим и потенциальная энергия симметрично определяется смещением. Производные третьего порядка (четвертый член разложения) определяет ангармонические поправки к потенциальной энергии. Как мы увидим позднее, именно этот член определяет тепловое расширение кристалла. Оценим, насколько существенно отбрасывание следующих членов в разложении, т.е. влияние на $U_{Pot}(\{r_{l,j}^i\})$ малого параметра $u_{l,j}^i/d$. Величина потенциальной энергии атомного взаимодействия меняется на величину самой потенциальной энергии при перемещении атома на расстояние $\sim d$. Поэтому первая производная будет $\frac{\partial U_{Pot}(\{r_{l,j}^i\})}{\partial r_{l,j}^i} \sim E_a/d$, $\frac{\partial^2 U_{Pot}(\{r_{l,j}^i\})}{\partial r_{l,j}^i \partial r_{l',j'}^{i'}} \sim E_a/d^2$, и т.д., таким образом, каждый последующий член будет иметь величину малости $\sim (u_{l,j}^i/d)$ в дополнительной степени.

Рассмотрим движение атомов в гармоническом приближении – с учетом второй производной по смещению. Уравнение Лагранжа запишется как

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{u}_{l,j}^i} - \frac{\partial L}{\partial u_{l,j}^i} = 0$$

Подставим в L выражения для W_{kin} и U_{Pot} , тогда

$$L = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^n \sum_{l=1}^N M_j (\dot{u}_{l,j}^i)^2 - \frac{1}{2} \sum_{i',i=1}^3 \sum_{j',j=1}^n \sum_{l',l=1}^N \frac{\partial^2 U_{Pot}(\{r_{l,j}^i\})}{\partial r_{l,j}^i \partial r_{l',j'}^{i'}} \Big|_{\{r_{l,j}^i\}=\{r_{l,j}^{i(0)}\}} u_{l,j}^i u_{l',j'}^{i'}$$

Уравнение Лагранжа будет

$$M_j (\ddot{u}_{l,j}^i)^2 = - \sum_{i'=1}^3 \sum_{j'=1}^n \sum_{l'=1}^N \frac{\partial^2 U_{Pot}(\{r_{l,j}^i\})}{\partial r_{l,j}^i \partial r_{l',j'}^{i'}} \Big|_{\{r_{l,j}^i\}=\{r_{l,j}^{i(0)}\}} u_{l',j'}^{i'}$$

Вторые производные потенциальной энергии по смещению называют *матрицей силовых постоянных кристалла*, суть которых сводится к силам, действующим на атом в решетке.

Это несколько отличается от матрицы упругих постоянных (см. Гл. 6), где рассматривались силовые константы на единичный куб непрерывной среды, а не на конкретные атомы.

$$G_{j,j'}^{i,i'}(\mathbf{l} - \mathbf{l}') = \frac{\partial^2 U_{Pot}(\{r_{l,j}^i\})}{\partial r_{l,j}^i \partial r_{l',j'}^{i'}} \Big|_{\{r_{l,j}^i\} = \{r_{l,j}^{i(0)}\}}$$

Смысл силовых констант проясняется на простом рассмотрении – пусть все смещения $u_{l,j}^i$ кроме $u_{l',j'}^{i'}$, равны нулю. Тогда сила, действующая на атом j в элементарной ячейке, находящийся на расстоянии вектора трансляции $\mathbf{l}$, равна

$$F_{l,j}^i = G_{j,j'}^{i,i'}(\mathbf{l} - \mathbf{l}') u_{l',j'}^{i'}$$

Свойства силовых констант. Вследствие трансляционной симметрии кристалла $G_{j,j'}^{i,i'}(\mathbf{l} - \mathbf{l}')$ зависит не от $\mathbf{l}$ и $\mathbf{l}'$, а от разности $\mathbf{h} = (\mathbf{l} - \mathbf{l}')$. При замене векторов $\mathbf{l}$ и $\mathbf{l}'$ на вектора + вектор трансляции $\mathbf{T}$ сила $F_{l+\mathbf{T},j}^i$ равна $F_{l,j}^i$ при смещении отвечающего условию $u_{l'+\mathbf{T},j'}^{i'} = u_{l',j'}^{i'}$. Силовые константы зеркально симметричны относительно $\mathbf{h}$: $G_{j,j'}^{i,i'}(\mathbf{h}) = G_{j,j'}^{i,i'}(-\mathbf{h})$ поскольку

$$\frac{\partial^2 U_{Pot}(\{r_{l,j}^i\})}{\partial r_{l,j}^i \partial r_{l',j'}^{i'}} = \frac{\partial^2 U_{Pot}(\{r_{l,j}^i\})}{\partial r_{l',j'}^{i'} \partial r_{l,j}^i}$$

В принципе, записанная выше система из $3nN$ уравнений описывает динамику кристалла при условии, что мы знаем функцию для потенциальной энергии $U_{Pot}(\{r_{l,j}^i\})$. Однако, для кристалла с количеством элементарных ячеек порядка 10^{23} это не представляется реализуемым. Рассмотрим решения для таких уравнений в виде бегущих волн. Заметим, что уравнение Лагранжа имеет в левой части вторую производную по времени, тогда решение будет инвариантно при замене t на $-t$, т.е. волновые решения будут справедливы для плоских волн, бегущих в разные стороны. Поскольку переменные величины в лагранжиане вещественны, то их решение должно быть инвариантно относительно комплексного сопряжения.

Линейная цепочка атомов.

Рассмотрим одномерную цепочку атомов, находящихся на расстоянии d друг от друга, которые могут смещаться вдоль цепочки (рис. 7.2). Эта задача аналогична продольному колебанию атомных плоскостей

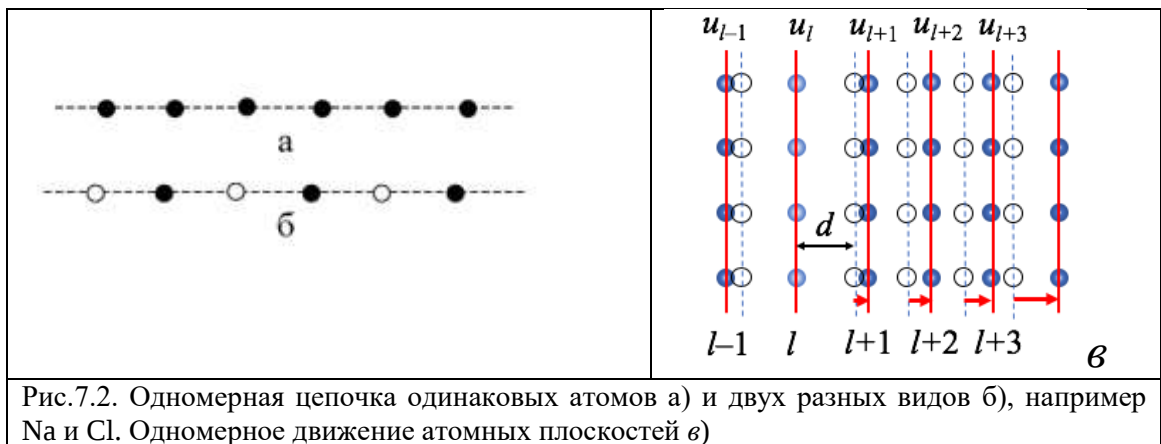


Рис.7.2. Одномерная цепочка одинаковых атомов а) и двух разных видов б), например Na и Cl. Одномерное движение атомных плоскостей в)

Уравнение движения любого из атомов в положении l будет определяться суммой сил со стороны всех атомов в цепочке.

$$M \ddot{u}_l = - \sum_h G(h) (u_{l+h} - u_l) \quad (7.1)$$

где $l=dn$ и $h=dm$ ввиду одномерности задачи, n и m – целые числа. Решение ищем в виде бегущей волны $u_l = u_0 \exp[i(kl - \omega t)]$. Подставив в уравнение (7.1) получим

$$u_0 \omega^2 M \exp(ikl) \exp(-i\omega t) = -u_0 \sum_h G(h) \{ \exp[ik(l+h)] - \exp[ik(l)] \} \exp(-i\omega t)$$

После сокращений получим

$$\omega^2 M = - \sum_h G(h) [\exp(ikh) - 1] \quad (7.2)$$

Если примитивная ячейка содержит один атом, то из трансляционной симметрии следует, что $G(h) = G(-h)$, тогда уравнение (7.2) можно перегруппировать в виде

$$\omega^2 M = - \sum_{h>0} G(h) [\exp(ikh) + \exp(-ikh) - 2]$$

И, используя тождество $2\cos(kh) = \exp(ikh) + \exp(-ikh)$, получим дисперсионный закон

$$\omega^2 = \frac{2}{M} \sum_{h>0} G(h) [1 - \cos(kh)]$$

Таким образом, рассматривая взаимодействие всех атомов в одномерной цепочке атомов (или продольное перемещение атомных плоскостей), получили зависимость частоты колебаний как функцию волнового числа. Если положить, что наибольшее влияние на колебание атомов оказывают их ближайшие соседи, то можно в суммировании ограничиться $h=1*d$ (2 учитывает так же соседа слева). Так что для такого случая дисперсионное соотношение будет записано в виде

$$\omega^2 = \frac{2G_1}{M} [1 - \cos(kd)]$$

Тогда можно записать в явном виде

$$\omega^2 = \frac{4G_1}{M} \sin^2(kd/2) \quad \text{или} \quad \omega = 2 \sqrt{\frac{G_1}{M}} \left| \sin \left(\frac{kd}{2} \right) \right|$$

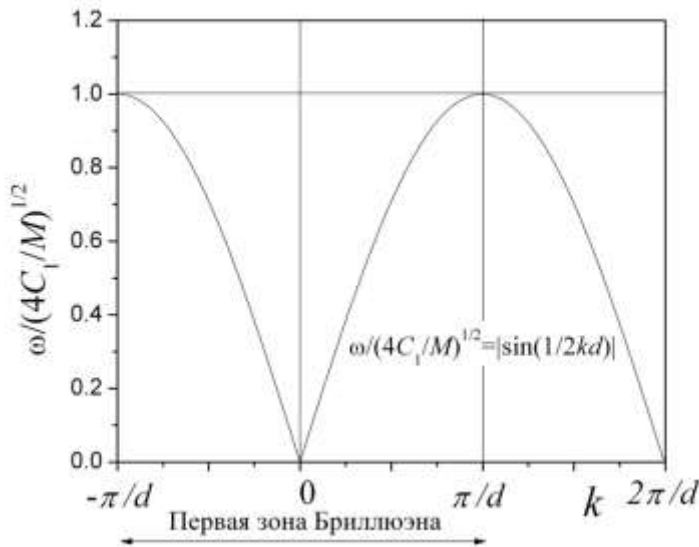


Рис. 7.3. Дисперсионное соотношение $\omega(k)$ для модели, учитывающей влияния ближайших соседей на движение атомов.

Для малых k групповая скорость $v_{gr} = d\omega/dk$, и фазовая $v_{ph} = \omega/k$ совпадают и равны $v = d(G_1/M)^{1/2}$. Для $k = \pi/d$ $v_{gr} = 0$, $v_{ph} = 2v/\pi$. Для $k > 0$ (длинноволновые колебания) скорость распространения волн не будет зависеть от k , однако на границе зоны Бриллюэна ($k = 1/d$ – короткие длины волн) дисперсионная зависимость имеет особенность – скорость распространения волн становится равной 0. Таким образом, точно так же как и для квантов электромагнитного излучения, для механических волн в кристаллах граница зоны Бриллюэна представляют из себя особую плоскость в пространстве импульсов, которая меняет условия распространения волн.

В результате рассмотрения колебаний атомов в кристалле мы получили периодическую зависимость $\omega(k)$ с периодом $2\pi/d$. Поскольку вектор трансляции кратен периоду решетки $l=nd$, где n целое число, то изменение k на $2\pi/d$ не приводит к изменению смещения u_l : $u_l = u_0 \exp(ikdn - i\omega t)$ т.е. волны, для которых k отличается на $g=2\pi m/d$, где m – целое число, не различимы. Вектор g является вектором обратной решетки в одномерной цепочке атомов.

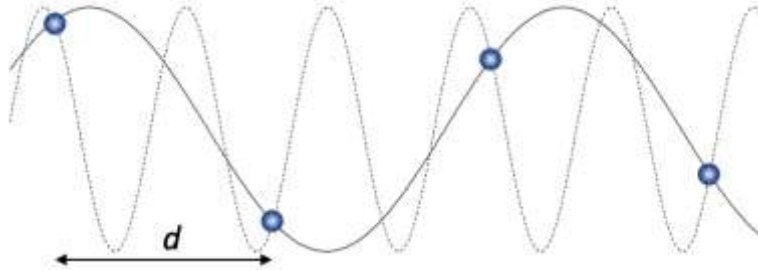


Рис. 7.4. Идентичность двух колебаний с разными k .

Таким образом в дискретной периодической решетке волновой вектор определен с точностью до вектора обратной решетки. Поэтому обычно выбирают в пределах первой зоны Бриллюэна $-\pi/d < k \leq \pi/d$.

Стоит отметить, что в теле конечных размеров для колебаний существует минимальный волновой вектор $k = \pi/L$, где L – характерный размер кристалла. Колебания с меньшим волновым вектором возбуждаться не могут. Колебания, соответствующие такому волновому вектору, имеют длину волны равной размеру кристалла.

Рассматривая более детально уравнение (7.2) можно отметить, что суммирование в правой части уравнения (7.2) представляет собой одномерное Фурье-преобразование функции $G(h)$ и обозначается $G(k)$.

$$G(k) = \sum_h G(h) \exp(ikh)$$

И то, что мы раньше рассматривали как приближение влияния ближайших соседей на движение атома под номером l можно более корректно описывать как Фурье образ периодической функции экспоненты от kh . Функция $G(h)$ четная, поэтому $G(k)$ четная, замена h на $-h$ ничего не меняет:

$$\begin{aligned} G(k) &= \sum_h G(h) \exp(ikh) = \sum_h G(-h) \exp(ikh) \\ G(k) &= \sum_h G(h) \exp(-ikh) = G(-k) \end{aligned}$$

Отметим еще одно свойство волнового движения в цепочке атомов. Предположим, что мы имеем цепочку конечной длины из N атомов. Для исключения граничных эффектов введем периодичное граничное условие $u_0 = u_N$ – последний атом цепочки совершает такое же движение, как и первый – это граничное условие Борна-Кармана, замыкание цепочки. Подставляя это условие в выражение для бегущей волны $u_l = u_0 \exp[ikl - i\omega t]$ находим, что $\exp(ikdN) = 1$, или $k_j = 2\pi j/dN$, где j – целое число. Эти значения k_j соответствуют собственным модам колебаний замкнутой ограниченной цепочки. Не трудно видеть, что их число равно N , что соответствует числу степеней свободы атомов в цепочке. Аналогично, для трехмерных кристаллов число колебательных мод равно числу степеней свободы всех атомов.

Двухатомная линейная цепочка. Рассмотрим цепочку из атомов с разной массой M_1 и M_2 (рис 7.2 б), так же, как и раньше ограничимся учетом взаимодействий ближайших соседей. Смещение атомов обозначим как $u_{1,l}$ и $u_{2,l}$. Координаты атомов соответствующего

сорта li $l+d/2$. Период решетки d будет равен двойному расстоянию до ближайшего соседа. Взаимодействие со стороны ближайших соседей определит движение этих атомов с разными массами

$$M_1 \ddot{u}_{1,l} = G_1(u_{2,l} + u_{2,l-1} - 2u_{1,l});$$

$$M_2 \ddot{u}_{2,l} = G_1(u_{1,l+1} + u_{1,l} - 2u_{2,l}).$$

Решение, точно так как и раньше, ищем в виде бегущих волн:

$$u_{1,l} = u_{1,0} \exp(ikl - i\omega t) \quad \text{и} \quad u_{2,l} = u_{2,0} \exp[ik(l+d/2) - i\omega t]$$

Подстановка дает

$$M_1 \omega^2 u_{1,0} = 2G_1 \left(u_{1,0} - u_{2,0} \cos \frac{kd}{2} \right);$$

$$M_2 \omega^2 u_{2,0} = 2G_1 (u_{2,0} - u_{1,0} \cos kd/2) \quad (7.3)$$

Условия существования нетривиального решения системы двух линейных уравнений определится из следующего определителя

$$\begin{vmatrix} 2G_1 - M_1 \omega^2 & -2G_1 \cos kd/2 \\ -2G_1 \cos kd/2 & 2G_1 - M_2 \omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

Отсюда следует закон дисперсии для колебаний цепочки атомов разной массы

$$\omega_{A,O}^2 = \omega_1^2 + \omega_2^2 \mp (\omega_1^2 + \omega_2^2)^2 + \sqrt{(\omega_1^2 + \omega_2^2)^2 - 4\omega_1^2 \omega_2^2 \sin^2(kd/2)} \quad (7.4)$$

, где $\omega_1^2 = G_1/M_1$ и $\omega_2^2 = G_1/M_2$

Знаки $-$ и $+$ соответствуют акустическим и оптическим колебаниям атомов (рис. 7.5)

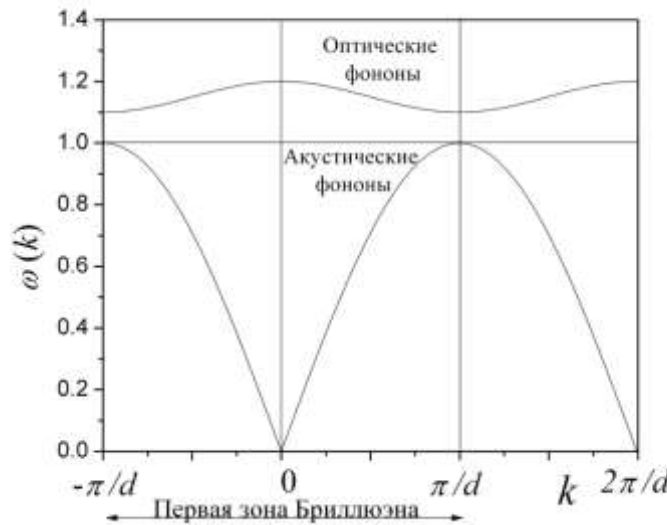


Рис. 7.5. Закон дисперсии продольных акустических и оптических колебаний двухатомной цепочки.

Посмотрим, чему соответствуют величины ω для разных участков зоны Бриллюэна. Разлагая выражение (7.4) для малых $k \ll 2\pi/d$ получим законы дисперсии

$$\omega_A = \frac{kd\omega_1\omega_2}{\sqrt{2(\omega_1^2 + \omega_2^2)}}$$

$$\omega_O = \sqrt{2(\omega_1^2 + \omega_2^2)}$$

На границе зоны Бриллюэна $\sin(\pi/d) \sim 1$

$$\omega_A \left(\frac{\pi}{d} \right) = \sqrt{2}\omega_2$$

$$\omega_O \left(\frac{\pi}{d} \right) = \sqrt{2}\omega_1$$

Подставляя выражение (7.4) в одно из уравнений (7.3) получим соотношение амплитуд колебаний для разных масс $u_{1,0}$ и $u_{2,0}$:

$$\frac{u_{1,0}}{u_{2,0}} = \frac{2\omega_1^2 \cos(kd/2)}{2\omega_1^2 - 2\omega_{A(O)}^2(k)}$$

При $k \rightarrow 0$ для акустических колебаний $u_{1,0} = u_{2,0}$ – вся цепочка смещается как единое целое. Для оптических колебаний

$$\frac{u_{1,0}}{u_{2,0}} = -\frac{\omega_1^2}{\omega_2^2} = -\frac{M_2}{M_1}$$

Знак “–” означает, что перемещение происходит в противоположные стороны, при этом чем тяжелее один из атомов, тем меньше он перемещается. Центр масс элементарной ячейки при таком перемещении остается на месте.

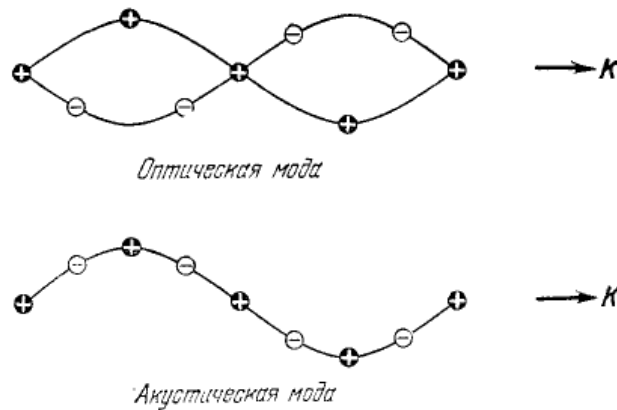


Рис. 7.6. Пример поперечных смещения для оптических и акустических колебаний в ионном кристалле в двухатомной линейной решетке.

Число различных видов колебаний совпадает с числом степеней свободы атомов в элементарной цепочке, а число различных значений k совпадает с числом элементарных ячеек в ней.

Если в трехмерных кристаллах имеется n атомов в элементарной ячейке, тогда количество степеней свободы равно $3n$. Три из них являются акустическими, в трехмерном пространстве возможно поступательное перемещение в трех направлениях, остальные $3n-3$ ветви являются оптическими. Для кристалла с одним атомом на элементарную ячейку существуют только акустические колебания. Для кристаллов с двумя атомами на ячейку уже должны быть оптические колебания (3), в частности для таких кристаллов, как ОЦК кристаллы хлорида цезия. В ионных кристаллах с разноименными зарядами ионов разных масс при оптических колебаниях возникают дипольные моменты, что определяет их сильное взаимодействие с электромагнитными волнами. Поэтому такие колебания получили название оптических. Что характерно, для кристалла с двумя одинаковыми атомами на элементарную ячейку так же наряду с акустическими колебаниями будут и оптические (рис. 7.7)

Рассмотрим трехмерный кристалл в виде прямоугольного параллелепипеда с размерами L_1 , L_2 , L_3 . Тогда по условию Борна-Кармана замыкания цепочки атомов получаем разрешенные значения для компонент волнового вектора

$$k_1 = \frac{2\pi j_1}{L_1}; \quad k_2 = \frac{2\pi j_2}{L_2}; \quad k_3 = \frac{2\pi j_3}{L_3} \quad (7.5)$$

, где j_i – целые числа. В обратном пространстве вектора, задаваемые условием (7.5), образуют решетку с элементарной ячейкой, объем которой равен:

$$V_0 = \frac{(2\pi)^3}{L_1 L_2 L_3} = \frac{(2\pi)^3}{V}$$

, где V – объем кристалла. На каждую такую ячейку приходится одна мода колебаний.

Число мод колебаний, приходящихся на некоторый объем Ω в пространстве волновых векторов, определится как

$$\Delta N_{\text{мод}} = \int_{\Omega} \frac{d^3 k}{V_0} = V \int_{\Omega} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} = V \frac{\Omega}{(2\pi)^3}$$

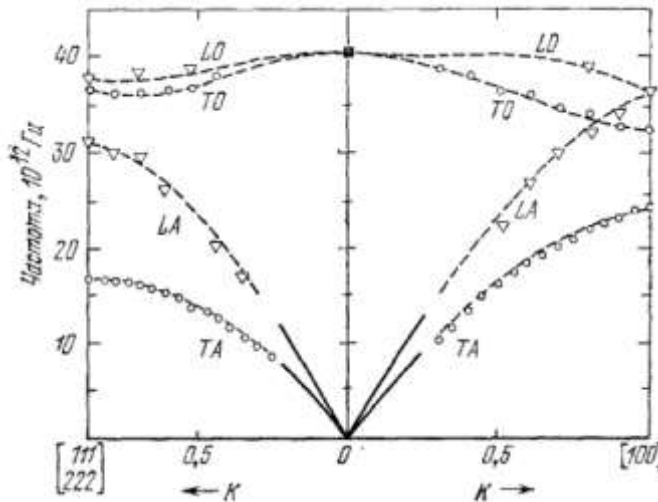


Рис. 7.7. Экспериментальные дисперсионные кривые зависимости ω от k для алмаза в направлениях $[111]$ (левая часть) и $[100]$ правая часть графика. В указанных направлениях поперечные и акустические, и оптические моды дважды вырожденные. Результаты нейтронных исследований (Warren J.L. Wenzel R.G. Yarnell J.L. Inelastic scattering of neutrons, IAEA, Vienna, 1965)

Полное число мод, отвечающее одной ветви колебаний, можно найти распространив интегрирование на всю зону Бриллюэна, объем которой равен $(2\pi)^3/V_{\text{яч}}$, где $V_{\text{яч}}$ – объем ячейки в прямом пространстве

$$N_{\text{мод}} = \frac{V}{V_{\text{яч}}} = N$$

, здесь так же N - число элементарных ячеек в кристалле. Полное число мод равно произведению числа ветвей $3n$ на число мод для одной ветви $N N_{\text{полн}} = 2nN$ совпадает с полным числом степеней свободы атомов кристалла.

Плотность состояний.

Для учета плотности состояния оценим число колебаний, приходящееся не на объем пространства, а на интервал частот $d\omega$ или на dE . Для описания плотности состояний вводят функцию плотности состояний $D(\omega)$, которая определяет число колебаний dN приходящихся на интервал частот $d\omega$: $dN = D(\omega)d\omega$. Проведем вычисление функции плотности состояния для модельного кристалла. Для трехмерного случая, особенно с учетом анизотропии распространения колебаний в кристалле, задача достаточно сложная, поэтому рассмотрим простую одномерную цепочку одинаковых атомов. На этой модели рассмотрим основные свойства заполнения возможных состояний колебаний атомов в кристалле.

Спектр этой модельной системы состоит из одной ветви колебаний с законом дисперсии

$$\omega = \omega_{\text{max}} |\sin(kd/2)|$$

, где $\omega_{\text{max}} = 2v/d$. Для периодических граничных условий (Борна-Кармана) $dN/dk = L/2\pi$ и каждому виду колебаний соответствуют две волны, бегущие в разные стороны. Если расчетах мы учитываем только $k > 0$, то результат умножаем на два

$$D(\omega) = \frac{dN}{d\omega} = 2 \cdot \frac{dN}{dk} \cdot \frac{1}{d\omega/dk|_{k>0}} = 2 \cdot \frac{L}{2\pi} \cdot \frac{1}{\frac{\omega_{\max}d}{2} \cos\left(\frac{kd}{2}\right)} = 2 \cdot \frac{L}{\pi d \omega_{\max}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 - \sin^2\left(\frac{kd}{2}\right)}}$$

$$= 2 \cdot \frac{L}{\pi d} \cdot \frac{1}{\sqrt{\omega_{\max}^2 - \omega^2}}$$

Плотность состояний имеет расходимость в точке $\omega = \omega_{\max}$, что связано с равенством 0 производной $d\omega/dk$, однако для одномерной цепочки $\int_0^{\omega_{\max}} D(\omega) d\omega = N$ и для трехмерного случая интеграл равен $3N$, где N —число атомов в образце.

Модели Дебая и Эйнштейна.

При рассмотрении реальных дисперсионных кривых колебаний в кристаллах можно использовать некоторые приближения. Например, при рассмотрении оптических колебаний можно считать эту ветвь «плоской» и частоту колебаний не зависящей от волнового вектора. В такой модели все N колебаний по числу примитивных элементарных ячеек в кристалле считаются колебаниями одной частоты ω_0 и плотность состояний в такой модели будет $D(\omega) = N\delta(\omega - \omega_0)$. Такая модель была предложена Эйнштейном и носит его имя.

Второй подход заключается в замене реального закона дисперсии для акустических мод модельными, когда сложная зависимость $\omega(k)$ заменяется на линейную $\omega = vk$, где v — скорость звука. Такое приближение хорошо работает при низких температурах, когда заполняются низшие энергетические уровни. Это приближение называется моделью Дебая. Плотность состояний в дебаевском приближении для одномерной цепочки постоянна и равна $D(\omega) = L/(\pi v)$. На малых частотах эта модель совпадает с точным результатом, однако для выполнения условия нормировки

$$\int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega = N \cdot p$$

, где p — число возможных поляризаций колебаний, интегрирование не может идти до ∞ , поэтому в данной модели допустимые частоты колебаний атомов в кристалле ограничиваются некой граничной частотой ω_D . В одномерном случае граничная частота определяется как $L/\pi v \cdot \omega_D = N \Rightarrow \omega_D = \pi v/d = \pi/2 \cdot \omega_{\max}$. Волновой вектор, отвечающий такой граничной частоте, будет $k_D = \omega_D/v = \pi/d = k_{Br}$. В одномерном случае вектор k_{Br} совпадает с Бриллюэновским. В трехмерном случае в дебаевском приближении считают скорость звука изотропной. Предельной дебаевской частоте соответствует дебаевский волновой вектор, определяющий радиус сферы в k -пространстве, внутри которой располагаются учитываемые в расчетах колебания. В трехмерном случае $dN = V d^3k/(2\pi)^3$ и по условию нормировки получим

$$N = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4}{3} \pi k_D^3 \Rightarrow k_D = \left(6\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/3} \Rightarrow \omega_D = v \left(6\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/3}$$

Для простой кубической решетки $k_{Br} = \frac{\pi}{d} < \frac{(6\pi^2)^{1/3}}{d} = k_D$ т.е. часть векторов дебаевской модели оказывается за пределами первой зоны Бриллюэна, что является платой за простоту модели.

Плотность состояний дебаевской модели в трехмерном случае будет:

$$D(\omega) = \frac{dN}{d\omega} = \frac{dN}{dk} \cdot \frac{1}{d\omega/dk} = \frac{1}{v} \cdot \frac{4\pi k^2 d|k| \frac{v}{(2\pi)^3}}{d|k|} = \frac{V}{2\pi^2} \cdot \frac{\omega^2}{v^3}$$

Таким образом в модели Дебая рост плотности состояний геометрически растет с ростом ω , т.к. количество состояний, попадающее в слой толщиной dk (и $d\omega$), увеличивается $\sim k^2$

Распределение Максвелла-Больцмана – распределение вероятности, которое описывает статистическое поведение параметров частиц идеального газа. Вид соответствующей функции плотности вероятности диктуется тем, какая величина: скорость частицы, энергия, импульс или их проекции – выступает в качестве непрерывной случайной величины. В ряде случаев распределение Максвелла-Больцмана может быть выражено как дискретное распределение по множеству уровней энергии.

Применимости распределения Максвелла к конкретной системе сводится к ответу на вопрос: может ли эта система считаться идеальным газом с достаточной точностью? При этом система должна:

- состоять из большого числа частиц и находиться в термодинамическом равновесии;
- являться изотропной;
- являться классической, то есть релятивистские и квантовые эффекты должны быть малы;
- частицы системы должны упруго обмениваться импульсом и энергией – т.е. быть столкновительно-доминируемой.

Распределение Максвелла для дискретного распределения по множеству состояний молекулы под номером i запишется так

$$\frac{N_i}{N} = \frac{\exp(-E_i/k_B T)}{\sum_j \exp(-E_j/k_B T)}$$

где E_i и N_i обозначены энергия таких молекул и их число, T – температура системы, N – общее число молекул в системе и k_B – постоянная Больцмана.

Распределение Бозе-Эйнштейна — соотношение, описывающее распределение по уровням энергии тождественных частиц с нулевым или целочисленным спином при условии, что взаимодействие частиц в системе слабое и им можно пренебречь (функция распределения идеального квантового газа). В случае статистического равновесия среднее число таких частиц n_i в состоянии с энергией ε_i (выше температуры вырождения) определяется распределением Бозе—Эйнштейна:

$$n_i = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/k_B T} - 1}$$

, где i — набор квантовых чисел, характеризующих состояние частицы, μ — химический потенциал.

Статистика Ферми—Дирака — квантовая статистика, применяемая к системам тождественных фермионов (частиц с полуцелым спином, подчиняющихся принципу Паули – одно и то же квантовое состояние не может быть занято более чем одной частицей), определяет распределение вероятности нахождения фермионов на энергетических уровнях системы, находящейся в термодинамическом равновесии. Предложена в 1926 году итальянским физиком Энрико Ферми и одновременно английским физиком Полем Дираком, который выяснил её квантово-механический смысл. Статистика Ферми–Дирака позволяет найти вероятность, с которой фермион занимает данный энергетический уровень:

$$n_i = \frac{g_i}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/k_B T} + 1}$$

, где g_i – кратность вырождения состояния i (число состояний с энергией ε_i).

Химический потенциал μ — термодинамическая функция, применяемая при описании состояния систем с переменным числом частиц. Определяет изменение термодинамических потенциалов (энергии Гиббса, внутренней энергии, энтальпии ит.д.) при изменении числа частиц в системе. Представляет собой энергию добавления одной частицы в систему без совершения работы.

Таким образом для различных статистических систем, в том числе и квантовых, мы получили три различных функции распределения:

$$n_i = e^{-(\varepsilon_i - \mu)/k_B T} \quad \text{Статистика Максвелла-Больцмана}$$

$$n_i = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/k_B T} - 1} \quad \text{Статистика Бозе-Эйнштейна}$$

$$n_i = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/k_B T} + 1} \quad \text{Статистика Ферми-Дирака}$$

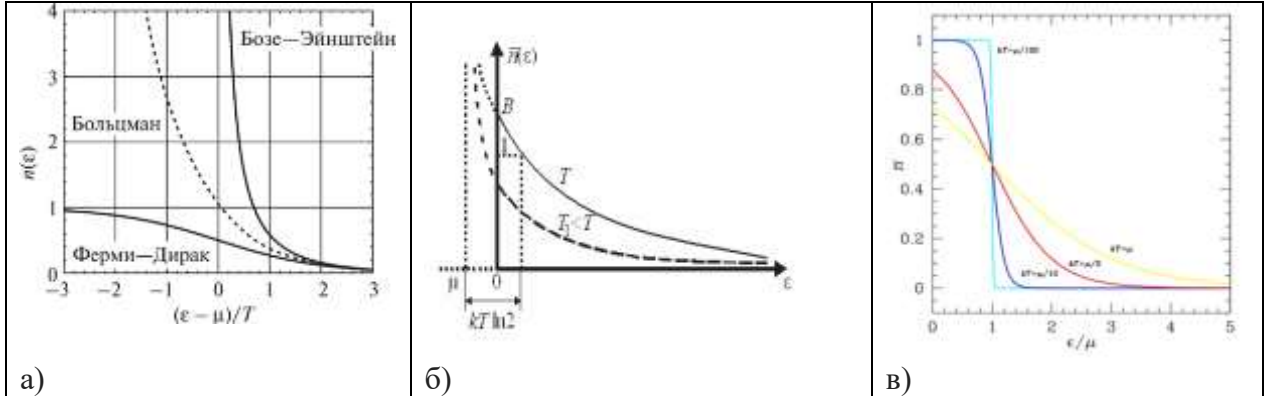


Рис. 7.8 Сравнение функции распределения для трех статистик Максвелла-Больцмана, Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака; влияние температуры на распределение Бозе-Эйнштейна б) и Ферми-Дирака в).

Различие в статистиках заключается в принципиальных свойствах объектов. Статистика МБ получена на основе классических представлений и предполагает различимость частиц, в то время как статистики БЭ и ФД рассматривают квантовые системы с неразличимыми частицами, которые могут иметь одинаковые или разные квантовые состояния. В квантовой механике частицы, как и волны, имеют “размазанную” по пространству волновую функцию, так что при взаимодействии теряется индивидуальность частиц. Поэтому при распределении по дискретным уровням для реальных частиц не может быть применимо, так как частицы оказываются при таких условиях неразличимыми. Однако для целого ряда систем положение квантовых объектов можно считать локализованными в определенных точках пространства. Для таких систем принцип неразличимости не имеет значения. Такие квантовые системы называются *локализованными*. К таким системам относится система гармонических осцилляторов, пространственное положение которых фиксировано. Локализованной системой можно считать кристаллическую решетку с колебаниями атомов вблизи потенциального минимума. К таким квантовым объектам можно применять статистику Максвелла-Больцмана для дискретных уровней энергии. В других случаях приходится использовать распределение Бозе-Эйнштейна для частиц или систем с целым спином, либо распределение Ферми-Дирака если спин полуцелый. В соответствии с применяемой статистикой частицы называются *бозоны* или *фермионы*. Примерами таких систем служит жидкий гелий: для ^4He применима статистика Б-Э – бозе конденсация и бозе жидкость, для ^3He – ферми жидкость.

Нетрудно видеть, что при высокой температуре, когда

$$n_i = e^{-(\varepsilon_i - \mu)/k_B T} \gg 1$$

квантовые статистики переходят к классическому распределению степеней заполнения энергий. Это соотношение аналогично следующему условию

$$\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \gg 1$$

Это условие называется *критерием вырождения* и для любой квантовой системы при выполнении данного условия можно пользоваться распределением Максвелла-Больцмана. При более низкой температуре необходимо пользоваться соответствующими квантовыми

статистиками. Для системы электронов в твердом теле температура вырождения порядка 2000-3000 К.

Вывод функции *распределения Планка*

Для системы идентичных гармонических осцилляторов в состоянии теплового равновесия отношение числа осцилляторов в $(n+1)$ -м возбужденном состоянии N_{n+1} к числу осцилляторов в (n) -м квантовом состоянии N_n определится как (распределение Больцмана)

$$\frac{N_{n+1}}{N_n} = e^{-\hbar\omega/k_B T}$$

Тогда отношение числа осцилляторов, находящихся в n -м квантовом состоянии к их общему числу, будет

$$\frac{N_n}{\sum_{s=0}^{\infty} N_s} = \frac{e^{-n\hbar\omega/k_B T}}{\sum_{s=0}^{\infty} e^{-s\hbar\omega/k_B T}}$$

Для такой системы осцилляторов среднее значение квантового числа n , отвечающего возбужденному состоянию равно:

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_s s e^{-s\hbar\omega/k_B T}}{\sum_s e^{-s\hbar\omega/k_B T}}$$

Суммирование бесконечной геометрической прогрессии в знаменателе сводится к выражению

$$\sum_s x^s = \frac{1}{1-x}$$

, где $x = \exp(-\hbar\omega/k_B T)$. В числителе выражение сводится к выражению сходному с выражением в знаменателе

$$\sum_s s x^s = x \frac{d}{dx} \sum_s x^s = \frac{x}{(1-x)^2}$$

В итоге получается

$$\langle n \rangle = \frac{x}{1-x} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

В классическом случае при высоких температурах $\hbar\omega \ll k_B T$ среднее заполнение значения квантового числа $\langle n \rangle \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega}$. И энергия каждого осциллятора равна $\langle n \rangle \hbar\omega \approx k_B T$ при высоких температурах. При низких температурах $k_B T \ll \hbar\omega$ и заполнение $\langle n \rangle$ будет экспоненциально малым $\langle n \rangle \approx e^{-\hbar\omega/k_B T}$

Задачи:

1. Показать, что для больших длин волн уравнение движения плоскости атомов

$$M\ddot{u}_l = - \sum_h G(h)(u_{l+h} - u_l)$$

приводится к волновому уравнению упругого континуума

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$$

где v – скорость звука

2. Рассмотрим моноатомную линейную решетку, в которой распространяется продольная волна $u_s = u \cos(\omega t - sKa)$, масса атома M , расстояние между атомами a , силовая постоянная между ближайшими соседями C .

а) Показать, что полная энергия волны равна

$$E = \frac{1}{2} M \sum_s \left(\frac{du_s}{dt} \right)^2 + 1/2 C \sum_s (u_s - u_{s+1})^2, \text{ где индекс } s \text{ берется по всем атомам.}$$

б) Показать, что усреднённая по времени полная энергия волны на один атом равна

$$\frac{1}{4}M\omega^2u^2 + \frac{1}{2}C(1 - \cos Ka)u^2 = \frac{1}{2}M\omega^2u^2$$

3. Базис, состоит из двух одинаковых атомов, расположенных на одной прямой, массой M на расстоянии $\delta < a/2$, где a — постоянная решетки. Силовые константы C_1 и C_2 (рис. 7.9). Найти и изобразить продольный акустический и оптический фононный спектр такой решетки.

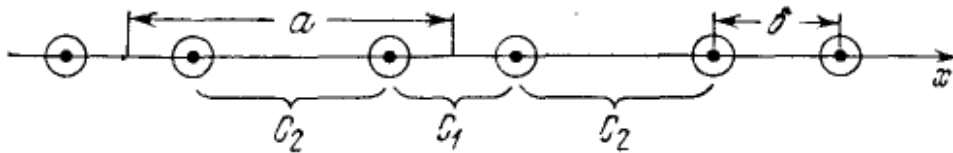


Рис. 7.9. Линейная цепочка одинаковых атомов, расположенных на разном расстоянии парами в одномерной решетке (один из примеров линейной решетки молекул водорода).

Роберт Гук (*Robert Hooke* – 1635-1703) английский естествоиспытатель и изобретатель. Гука смело можно назвать одним из отцов физики, в особенности экспериментальной, но и во многих других науках ему принадлежат зачастую одни из первых основополагающих работ и множество открытий. В частности, ему принадлежит экспериментальное обоснование открытой Гуком интерференцией света, волновая теория света, открытие постоянства температуры таяния льда и кипения воды и открытия в акустике, например, демонстрация того, что высота звука определяется частотой колебаний, теоретическое положение о сущности теплоты как движения частиц тела, Гук экспериментально исследовал живые клетки с помощью усовершенствованного им микроскопа, Гуку же принадлежит сам термин «клетка» (*cell*), и, конечно же, закон Гука.

Жозеф Луи Лагранж (*Joseph Louis Lagrange*; 1736, Турин, Италия – 1813, Париж, Франция) – французский математик, астроном и механик итальянского происхождения. Наряду с Эйлером — крупнейший математик XVIII века. Особенно прославился исключительным мастерством в области обобщения и синтеза накопленного научного материала.

Автор классического трактата «Аналитическая механика», в котором установил фундаментальный «принцип возможных перемещений» и завершил математизацию механики. Внёс огромный вклад в математический анализ, теорию чисел, в теорию вероятности. Член Прусской академии наук, Парижской академии наук, Петербургской академии наук, Лондонского королевского общества.

Теодор фон Карман (*Theodore von Kármán*; 1881, Будапешт, Венгрия – 1963, Ахен, США) — американский инженер и физик венгерского происхождения, специалист в области воздухоплавания. Член Национальной академии наук США (1938), иностранный член Лондонского королевского общества (1946), Парижской академии наук (1955).

Леон Николя Бриллюэн (*Léon Nicolas Brillouin*; 1889, Севр, Франция – 1969, Нью-Йорк, США) — французский и американский физик, основатель современной физики твердого тела. Член Национальной академии наук США (1953).

Альберт Эйнштейн (*Albert Einstein*, 1879 года Ульм, королевство Вюртемберг – 1955 г Пристон, Нью-Джерси) физик-теоретик, один из основателей современной теоретической физики, лауреат Нобелевской премии (1921), общественный деятель-гуманист. Жил в Германии (1879—1893, 1914—1933), Швейцарии (1893—1914) и США (1933—1955). Почетный доктор около 20 ведущих университетов мира, член многих Академий наук, в том числе иностранный почетный член АН СССР (1926).

Джеймс Кларк Максвелл (*James Clerk Maxwell*; 1831, Эдинбург, Шотландия – 1879, Кембридж, Англия) – британский (шотландский физик, математик и механик. Член Лондонского королевского общества (1861). Максвелл заложил основы современной классической электродинамики (уравнения Максвелла, получил ряд следствий из своей теории (предсказание электромагнитных волн, давления света и другие). Один из основателей кинетической теории газов (установил распределение молекул газа по скоростям). Одним из первых ввёл в физику статистические представления, показал статистическую природу второго начала термодинамики.

Людвиг Больцман (*Ludwig Eduard Boltzmann*; 1844, Вена, Австрийская империя – 1906, Дуино, Австро-Венгрия) — австрийский физик-теоретик, основатель статистической механики и молекулярно-кинетической теории. Член Венской Имперской академии наук (1885), иностранный член Лондонского королевского общества (1899), член-корреспондент Петербургской академии наук (1899), Парижской академии наук (1900) и ряда других.

Сатъендра Нат Бозе (*SatyendraNathBose*) (1894, Калькутта – 1974, Калькутта) – индийский физик, специализировавшийся в математической физике. Один из создателей квантовой статистики, теории конденсата Бозе-Эйнштейна. В его честь назвали бозон.

Поль Адриен Морис Дирак (*Paul AdrienMauriceDirac*; 1902, Бристоль, Англия – 1984, Таллахасси, США) – английский физик-теоретик, один из создателей квантовой механики. Лауреат Нобелевской премии по физике (1933). Член Лондонского королевского общества (1930), а также ряда академий наук мира, в том числе член Папской академии наук (1961), иностранный член Академии наук СССР (1931), Национальной академии наук США (1949) и Французской академии наук (1963). Работы Дирака посвящены квантовой физике, теории элементарных частиц, общей теории относительности. Предложенное им релятивистской уравнение электрона позволило естественным образом объяснить спин и ввести представление об античастицах. К другим известным результатам Дирака относятся статистическое распределение для фермионов, концепция магнитного монополя и др.

Джозайя Уиллард Гиббс (*JosiahWillardGibbs*; 1839, Нью-Хейвен, США — 1903, Нью-Хейвен, США) — американский физик, физико-химик, математик и механик, один из создателей векторного анализа, статистической физики, математической теории термодинамики, что во многом предопределило развитие современных точных наук и естествознания в целом. Образ Гиббса запечатлён в «Галерее славы великих американцев». Его имя присвоено многим величинам и понятиям химической термодинамики: энергия Гиббса, парадокс Гиббса, уравнение Гиббса-Гельмгольца и др. В 1901 г. Гиббс был удостоен высшей награды международного научного сообщества того времени (присуждаемой каждый год только одному учёному) — Медали Копли Лондонского королевского общества.

Макс Карл Эрнст Людвиг Планк (*Max Karl Ernst LudwigPlanck*; 1858, Киль – 1947 Геттинген) — немецкий физик-теоретик, основоположник квантовой физики, лауреат Нобелевской премии по физике (1918). Член Прусской академии наук, на протяжении многих лет один из руководителей немецкой науки. Научные труды Планка посвящены термодинамике, теории теплового излучения, квантовой теории, специальной теории относительности, оптике. Применив к проблеме равновесного теплового излучения методы электродинамики и термодинамики, Планк получил закон распределения энергии в спектре абсолютно чёрного тела (формула Планка) и обосновал этот закон, введя представление о квантах энергии и кванте действия.

Глава 8. Теплоемкость кристаллов, подтверждения существования фононов.

Внутренняя энергия. Энергия тепловых колебаний решетки.

Внутренняя энергия— принятое в физике название для той части полной энергии термодинамической системы, которая не зависит от выбора системы отсчета, и которая, в рамках рассматриваемой задачи, может изменяться. То есть для равновесных процессов в системе отсчета, относительно которой центр масс рассматриваемого макроскопического объекта покоится, изменения полной и внутренней энергии всегда совпадают. Внутренняя энергия — это не специфический вид энергии, а совокупность тех изменяемых составных частей полной энергии системы, которые следует учитывать в конкретной ситуации.

Непосредственно из определения внутренней энергии как части полной энергии вытекает, что

- внутренняя энергия есть индифферентный скаляр, то есть во внутреннюю энергию не входит кинетическая энергия системы как единого целого и кинетическая энергия среды внутри системы (энергия смещения элементарных областей при деформации твердых тел и энергия потоков жидкостей и газов в среде);
- внутренняя энергия есть величина аддитивная, то есть внутренняя энергия системы равна сумме внутренних энергий её подсистем;
- внутренняя энергия задаётся с точностью до постоянного слагаемого, зависящего от выбранного нуля отсчёта и не сказывающегося на экспериментальных замерах изменения внутренней энергии.

Во внутреннюю энергию системы включают энергию разных видов движения и взаимодействия входящих в систему частиц: энергию поступательного, вращательного и колебательного движений атомов и молекул, энергию внутри- и межмолекулярного взаимодействия, энергию электронных оболочек атомов и др. Во внутреннюю энергию не включают те составные части полной энергии, которые не меняются при изменении макроскопических состояний системы. Так, при обычных температурах в состав внутренней энергии не включают энергию атомных ядер, она в этих условиях не меняется. Но если речь идёт о температурах, при которых начинается термический распад атомных ядер, то эту энергию необходимо учитывать.

Таким образом, при нагреве твердого тела происходит поглощение энергии, которое идет на:

- увеличение интенсивности колебаний атомов;
- увеличение энергии поступательного движения электронов;
- увеличение вращательной энергии молекул кристаллов.

При нулевой температуре общая энергия кристалла без учета нулевых колебаний – это внутренняя энергия U .

Проведенное выше рассмотрение показали, что степенями свободы кристаллической решетки является набор гармонических колебаний. Энергия фонона данной нормальной моды колебаний

$$\varepsilon_p(\mathbf{k}) = \hbar\omega_p(\mathbf{k})$$

и его импульс $\mathbf{p}=\hbar\mathbf{k}$. Импульс колебаний решетки определен с точностью до вектора обратной решетки $\mathbf{G}$, так что импульс колебаний решетки является «квазиимпульсом», что отражает факт, что он определен с точностью $\hbar\mathbf{G}$.

Квантовая механика рассматривает задачу о гармоническом осцилляторе и энергия такого осциллятора, колеблющегося с частотой ω квантуется как $E_n=\hbar\omega(n+1/2)$. Это рассмотрение применимо и к коллективным колебаниям атомов в кристалле.

При нахождении осциллятора в тепловом равновесии с окружающей среде с температурой T средняя энергия находится усреднением с больцмановскими факторами.

$$E(\omega) = \frac{\sum_{j=0}^{\infty} E_j e^{-E_j/kT}}{\sum_{j=0}^{\infty} e^{-E_j/kT}}$$

Если колебания квантуются, то в каждой моде колебаний будет запасено $n(\omega)$ квантов энергии

$$E(\omega) = \left(\frac{1}{2} + n(\omega) \right) \hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$$

, где первый член выражает энергию нулевых колебаний, а второй член – запасенную энергию в этом осцилляторе для данной температуры. Таким образом теперь нам для определения общей энергии колебаний в кристалле необходимо просуммировать энергию по всем возможным видам колебаний (по первой зоне Бриллюэна) учитывая функцию плотности состояний в конкретной модели.

$$E = \sum_i \int_0^{k_{Br}} E(\omega_i(k)) \frac{V d^3k}{(2\pi)^3}$$

$$E = \sum_i \int_0^{\infty} D_i(\omega) \left(\frac{1}{2} + n(\omega) \right) \hbar\omega d\omega$$

Теперь в соответствии с модель подставим $D_i(\omega)$, и производная по температуре от общей энергии даст теплоемкость.

Теория теплоемкости Эйнштейна. В теории теплоемкости Эйнштейна предполагается, что все осцилляторы в твердом теле имеют одну частоту ω_0 (нет акустических ветви колебаний). Кроме того, не учитывается энергия нулевых колебаний E_0

$$E - E_0 = \frac{N\hbar\omega_0}{e^{\hbar\omega_0/k_B T} - 1}$$

, где N – число примитивных элементарных ячеек в образце. Тогда теплоемкость определится как

$$C = \frac{dE}{dT} = Nk_B \left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega_0/k_B T}}{(e^{\hbar\omega_0/k_B T} - 1)^2}$$

Высокотемпературный предел этой зависимости равен Nk_B и соответствует энергии k_B на каждую колебательную степень свободы. При низких температурах модель Эйнштейна предсказывает экспоненциальное падение теплоемкости

$$C \sim \frac{1}{T^2} e^{-\hbar\omega_0/k_B T}$$

Если в примитивной ячейке содержится n атомов, то возможно $(n-1)$ оптических мод, для каждой из которых возможно в трёхмерном кристалле 3 поляризации. Для нахождения полного вклада оптических мод в теплоемкость необходимо просуммировать все их вклады с учетом возможно разных собственных частот ω_0 .

Работа Эйнштейна была опубликована в 1907 году и в ней было показано, что соотношение $E = \hbar\omega$ является фундаментальным законом физики и применимо не только к излучению абсолютно чёрного тела. В работе было качественно объяснено поведение теплоемкости при охлаждении тела.

Модель Дебая. В модели Дебая реальный спектр колебаний заменяется линейным, скорость звука считается изотропной для всех поляризаций. Для сохранения полного числа колебаний вводится искусственное ограничение по предельной частоте $\omega_D = \sqrt[3]{6\pi^2 N/V}$. Для трех фононных акустических мод (продольных и двух поперечных волн) получаем

$$E - E_0 = 3 \frac{V}{2\pi^2} \frac{1}{v^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 \left(\frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \right) d\omega = 3 \frac{V}{2\pi^2} \frac{T^4}{\hbar^3 v^3} \int_0^{\hbar\omega_D/k_B T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

В окончательном виде энергия акустических колебаний для трехмерного кристалла в модели Дебая будет определяться в виде функции от некой характерной температуры – температуры Дебая $\Theta = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} = \frac{\hbar v}{k_B} (6\pi^2 \frac{N}{V})^{1/3}$. В этом виде энергия и теплоемкость акустических колебаний будут определяться отношением T/Θ . Характерный масштаб дебаевской температуры $\Theta = \frac{3\hbar v}{k_B d}$ порядка нескольких сотен кельвин.

Дебаевские температуры (в К)

алмаз	2200	медь	344	Ag	92
Бериллий	1481	цинк	300	свинец	88
Бор	1480	NaCl	280	Ne	74.6
кремний	640	платина	240	Ртуть	72
хром	610	тантал	240	Kr	71.9
α -железо	464	серебро	225	Рубидий	56.5
алюминий	429	олово (белое)	195	Цезий	40.5
титан	420	лед	192	^4He (P=30 атм)	26
вольфрам	405	кадмий	186		

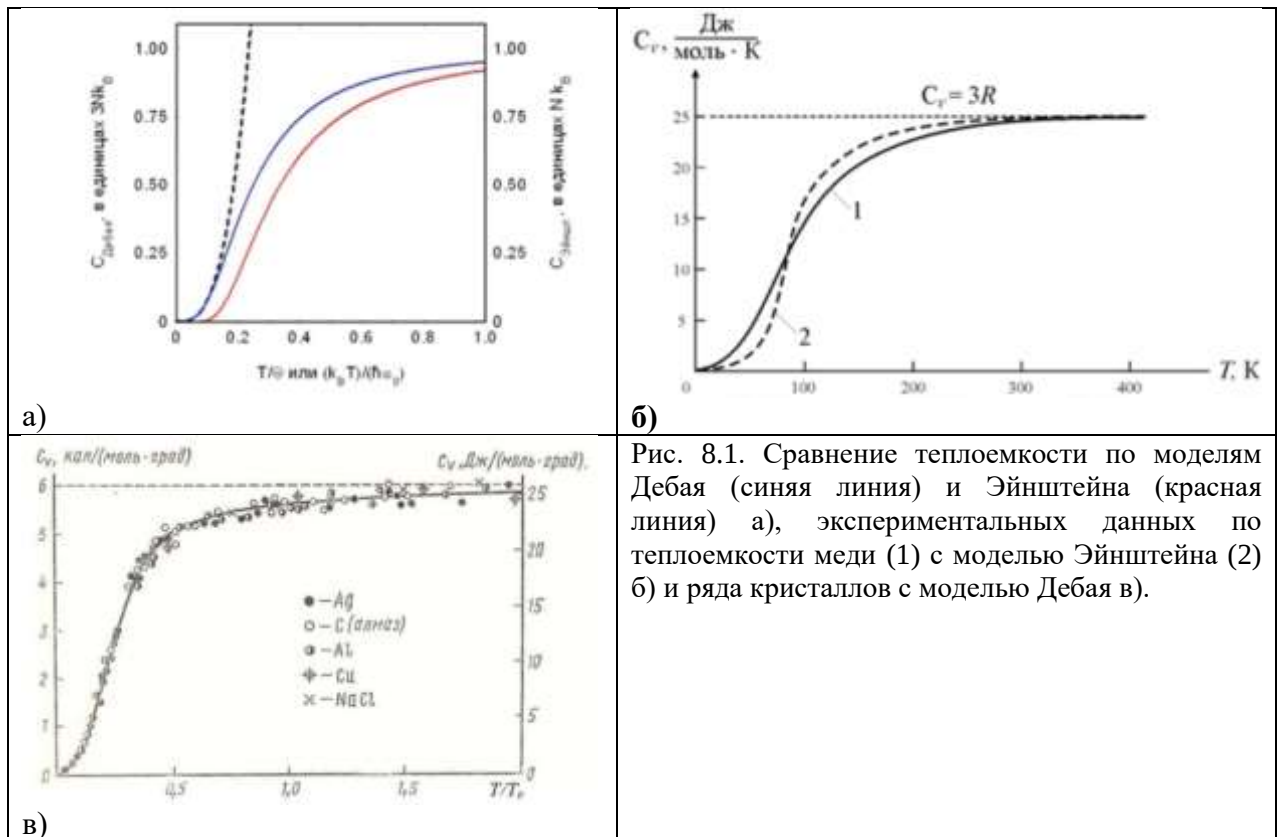


Рис. 8.1. Сравнение теплоемкости по моделям Дебая (синяя линия) и Эйнштейна (красная линия) а), экспериментальных данных по теплоемкости меди (1) с моделью Эйнштейна (2) б) и ряда кристаллов с моделью Дебая в).

С использованием температуры Дебая запишем:

$$E - E_0 = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

И для теплоемкости получим

$$C = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

и на моль

$$C_\mu = 3R \times 3 \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \times \int_0^{\Theta/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

При высоких температурах $C_\mu \sim 3R$ – закон Дюлонга-Пти, при низких температурах при $T \ll \Theta$ верхний предел интегрирования заменяется на ∞ получаем табличный интеграл

$$\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}$$

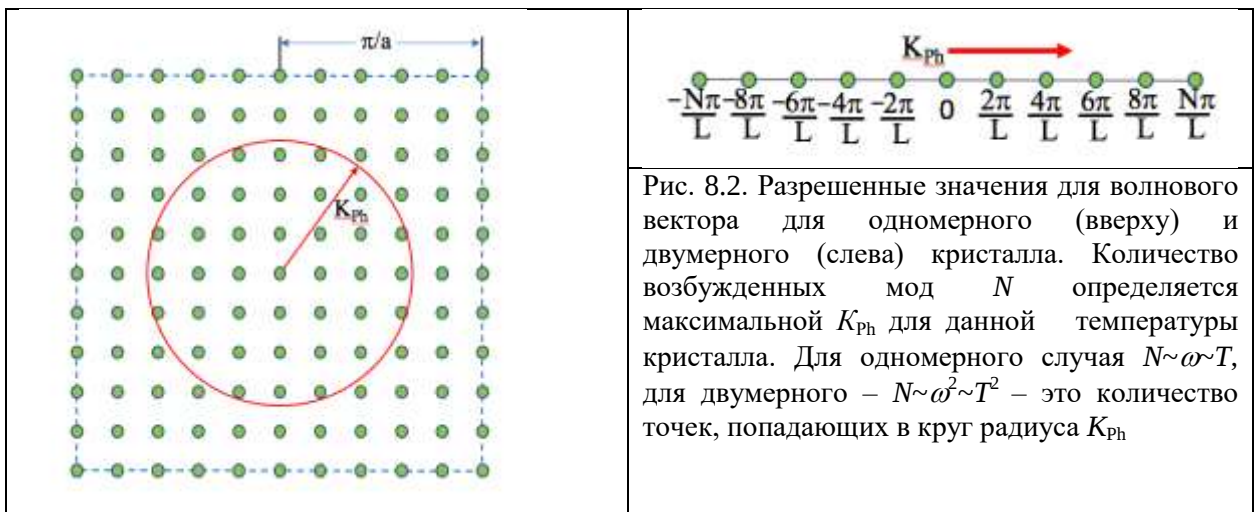
Таким образом для энергии фоновой системы мы получаем известное выражение для излучения абсолютно черного тела $E - E_0 \sim T^4$ и для теплоемкости при низких температурах закон Дебая

$$C = \frac{12}{5} \pi^4 N k_B \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \quad \text{или на моль} \quad C_\mu = 233.8 R \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3$$

В модели Дебая доля возбужденных мод будет порядка $N(T/\Theta)^3$; энергия каждого состояния $\sim k_B T$; внутренняя энергия $\sim N k_B T (T/\Theta)^3$, а теплоемкость $\sim 4 N k_B T (T/\Theta)^2$

Физически понять кубическую зависимость теплоемкости для реальных кристаллов достаточно просто. (Рис. 8.2) Для одномерного случая количество возбуждаемых мод будет пропорционально T , каждая мода имеет энергию $\sim k_B T$, общая энергия $\sim T \cdot T \sim T^2$, и теплоемкость $\sim T$. Для двухмерного случая количество возбуждаемых мод будет определяться площадью круга и пропорционально T^2 , общая энергия $\sim T \cdot T^2 \sim T^3$, и теплоемкость $\sim T^2$. Для трехмерного случая: общая энергия – объемом шара (количество мод) и энергией на моду и будет пропорционально $\sim T \cdot T^3$ и теплоемкость $\sim T^3$.

$$D(\omega) \approx \frac{L}{\pi v} \quad \text{при условии} \quad \omega \leq \nu \pi / a \quad N = \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \frac{4\pi}{3} K^3 = \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \frac{4\pi \omega^3}{3v^3} = \frac{V \omega^3}{6\pi v^3}$$



Модель Дебая была опубликована в 1912 году и, в отличие от модели Эйнштейна, достаточно точно описала поведение теплоемкости твердых тел при низких температурах. Методика измерения теплоемкости при низких температурах приведена на рис. 8.3.

Экспериментальное подтверждение квантования колебаний решетки.

Теплоемкость твердых тел. Первыми экспериментальными доказательствами квантования энергии упругих волн явились измерения теплоемкости при температуре, стремящейся к 0. В этих измерениях теплоемкость менялась при охлаждении по закону T^3 . Такое поведение можно было объяснить и в модели Эйнштейна, и в модели Дебая тем, что энергия колебаний квантуется. По аналогии с квантами электромагнитного излучения – фотонами – такие кванты колебательного движения атомов кристаллов называются *фононами*. Название фонон было введено в физику твердого тела Таммом. В отличие от

фотона фонон является квазичастицей. Понятие квазичастиц для описания физических свойств ферми-жидкости для гелия-3 впервые предложил Ландау.

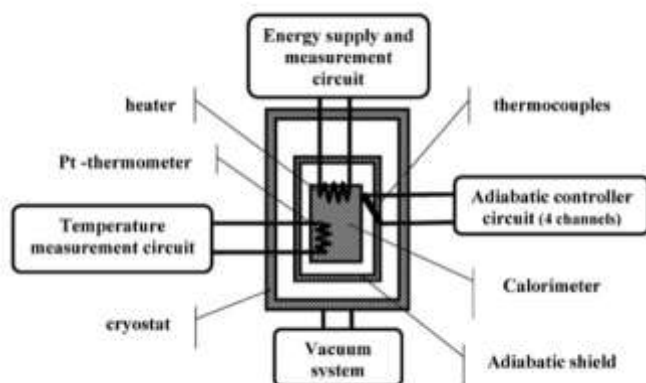


Рис. 8.3. Схема измерения теплоемкости при низких температурах в адиабатическом калориметре.

Квазичастица (от лат. *quas(i)* «наподобие», «нечто вроде») — понятие в квантовой механике, введение которого позволяет существенно упростить описание сложных квантовых систем со взаимодействием, таких как твёрдые тела и квантовые жидкости. Например, чрезвычайно сложное описание движения электронов в полупроводниках может упроститься введением квазичастицы под названием электрон проводимости, отличающейся от электрона массой и движущейся в свободном пространстве.

Квазичастица — особый долгоживущий многочастичный комплекс, который, в отличие от обычных (структурных) частиц, составляющих систему, слабо взаимодействует со своим окружением (или, по крайней мере, это взаимодействие сводится к самосогласованному полю). Поэтому квазичастица находится в определенном квантовом состоянии со своей волновой функцией, энергией, импульсом, спином и т. д., двигаясь как целое подобно обычной частице (отсюда термин "квазичастица"). Будучи коллективным образованием, квазичастица имеет состав, непрерывно обновляющийся при её движении; лишь в предельных случаях этот состав фиксирован как у связанного состояния типа молекулы.

Для описания колебаний атомов в узлах кристаллической решетки в теории конденсированного состояния вещества используют фононы, для описания распространения элементарных магнитных возбуждений в системе взаимодействующих спинов — магноны.

Энергия фонона для конкретной моды колебаний определяется как $\epsilon_p(\mathbf{k}) = \hbar \Omega_p(\mathbf{k})$ и его импульс $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$. Импульс фонона определяется с точностью до вектора обратной решетки $\mathbf{G}$, $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} = \hbar(\mathbf{k} + \mathbf{G})$, чтобы подчеркнуть этот факт импульс фонона называют *квазиимпульсом*. Фононы являются бозе-частицами и подчиняются статистике Бозе-Эйнштейна. Число фононов в системе не сохраняется, поэтому их химический потенциал равен нулю.

Неупругое рассеяние фотонов на фононах.

Комбинационное рассеяние света (эффект Рамана) — неупругое рассеяние оптического излучения на молекулах вещества (твёрдого, жидкого или газообразного), сопровождающееся заметным изменением частоты излучения. В отличие от рэлеевского рассеяния, в случае комбинационного рассеяния в спектре рассеянного излучения появляются спектральные линии, которых нет в спектре первичного (возбуждающего) света. Число и расположение появившихся линий определяется молекулярным строением вещества. (Рис. 8.4)

Интересна история открытия комбинационного рассеяния. В 1918 г. Л. Мандельштам предсказал расщепление линии рэлеевского рассеяния вследствие рассеяния света на тепловых акустических волнах. Начиная с 1926г., Мандельштам и Ландсберг развернули в МГУ экспериментальное изучение молекулярного рассеяния света. В результате этих исследований 21 февраля 1928г. Ландсберг и Мандельштам обнаружили эффект комбинационного рассеяния света (они зарегистрировали новые линии спектра, возникшие в результате модуляции рассеянного света колебаниями атомов кристаллической решетки в оптическом диапазоне частот). О своем открытии они сообщили на коллоквиуме от 27 апреля 1928г. и опубликовали соответствующие научные результаты в советском и двух немецких журналах.

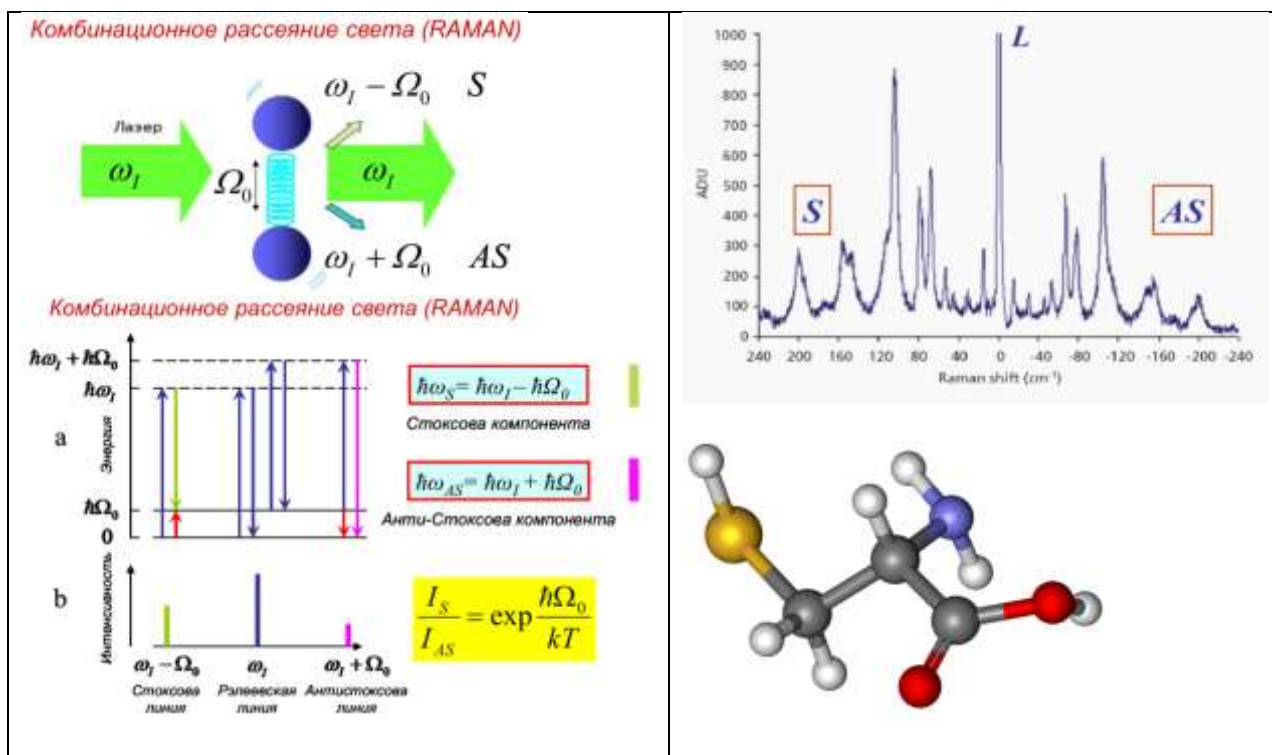


Рис. 8.4. Схема переходов для процессов неупругого (S - Стоксового и AS - анти-Стоксового) и Рэлеевского рассеяния света; схема уровней энергии и переходов, отвечающих процессам неупругого (S и AS) и Рэлеевского рассеяния света (а), и соответствующий спектр (б) (левые схемы). На правом графике показан рамановский спектр соединения L-Cystine. **Цистеин** (α -амино- β -тиопропионовая кислота; 2-амино-3-меркаптопропановая кислота)—оптически активен. L-Цистеин входит в состав белков и пептидов, играет важную роль в процессах формирования тканей кожи.

[<http://www.issf.ac.ru/sofc-school2017/dir/Tartakovskii.pdf>]

Параллельно и независимо с 1921 г. в университете Калькутты начаты работы индийскими физиками Раманом с сотрудниками по изучению прохождения света через дистиллированную воду. В 1923 году Раманом было показано, что особенности поляризации связаны с присутствием в среде некоего дополнительного свечения с длиной волны, заметно отличающейся от длины волны падающего излучения. В 1928 г. Раман в соавторстве с Кришнаном выдвигает предположение, что наблюдаемый эффект может быть связан с тем, что фотон может быть «поглощён частично», причем части не могут быть произвольными и должны соответствовать спектрам инфракрасного поглощения света. Линии спектра нового излучения были в первый раз обнаружены 28 февраля 1928 года, то есть на неделю позже, чем Ландсберг и Мандельштам в МГУ. С другой стороны, индийские физики опубликовали 16 работ по поведению света в жидкостях и парах на момент выхода публикации Ландсберга и Мандельштама по комбинационному рассеянию

света в кристаллах. Несмотря на то, что советские физики проводили свои исследования по рассеянию света с 1918 г и абсолютно независимо от Рамана, Нобелевская премия по физике 1930 года была присуждена лишь Раману «за его работы по рассеянию света и за открытие эффекта, названного его именем»

Неупругое рассеяние нейтронов на фононах

Еще одним явным доказательством квантового характера передачи энергии в- и колебаний решетки служат эксперименты по рассеянию нейтронов на твердых телах. Нейтрон взаимодействует с кристаллической решеткой главным образом за счет взаимодействия с ядрами атомов. При взаимодействии с фононами вещества направленный пучок нейтронов с импульсом $\mathbf{k}$ рассеивается с сохранением энергии и суммарного импульса в системе. Для волновых векторов $\mathbf{k} + \mathbf{G} = \mathbf{k}' \pm \mathbf{\Omega}$, где знак + перед импульсом фонона $\mathbf{\Omega}$ соответствует процессу рождения фонона, а знак – его исчезновению. Кинетическая энергия нейтрона равна $p^2/2M_N$, импульс нейтрона $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$. Таким образом закон сохранения энергии запишется как:

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2M_N} = \frac{\hbar^2 k'^2}{2M_N} \pm \hbar\Omega_p$$

Знак + перед последним членом отвечает рождению фонона, знак – исчезновению. Для нахождения дисперсионного закона с использованием законов сохранения импульса и энергии необходимо экспериментально определить приращение или потерю энергии нейтронов, при их рассеянии в зависимости от направления рассеяния $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$. Эксперименты по рассеянию нейтронов на фононах является идеальным методом проведения исследований для многих элементов, составляющих кристаллические решетки, однако для ряда элементов, для которых поглощение нейтронов ядрами достаточно сильно, как например для атомов водорода, метод перестает работать. Поэтому для проведения исследований рассеяния нейтронов на соединениях заменяют водород на дейтерий, нейтроны в котором имеет существенно меньшее поглощение.

Результаты изучения фононных спектров сверхтекучего гелия с помощью рассеяния нейтронов приведены на рис. 8.5.

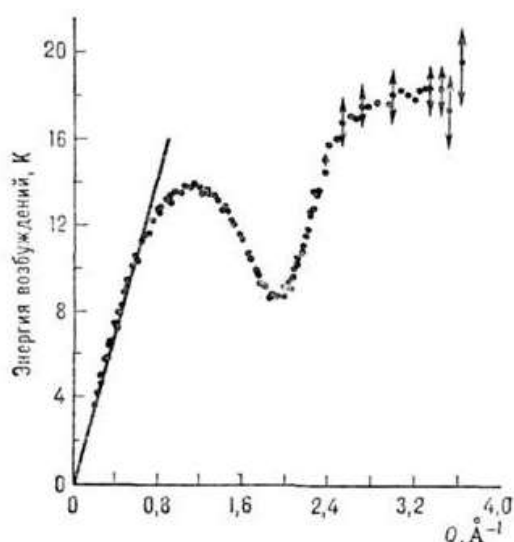


Рис. 8.5. Подтверждение существования фононной и ротонной частей дисперсионного соотношения $\omega(k)$ для сверхтекучего гелия было получено с помощью рассеяния нейтронов.

Экспериментальное исследование рассеяния нейтронов на различных веществах требует наличия достаточно мощных источников нейтронов, которые создаются в процессе ядерных реакций. Один из наиболее мощных исследовательских реакторов, специально

ориентированный на научные исследования, работает в Гренобле, Институт Луи-Ланжевена. Плотность пучка нейтронов достигает величины в $1.5 \cdot 10^{15}$ нейтронов в секунду на см^2 . Реально это целый завод, имеющий более 30 разных приборов для проведения разного рода нейтронных исследований (рис. 8.6.)

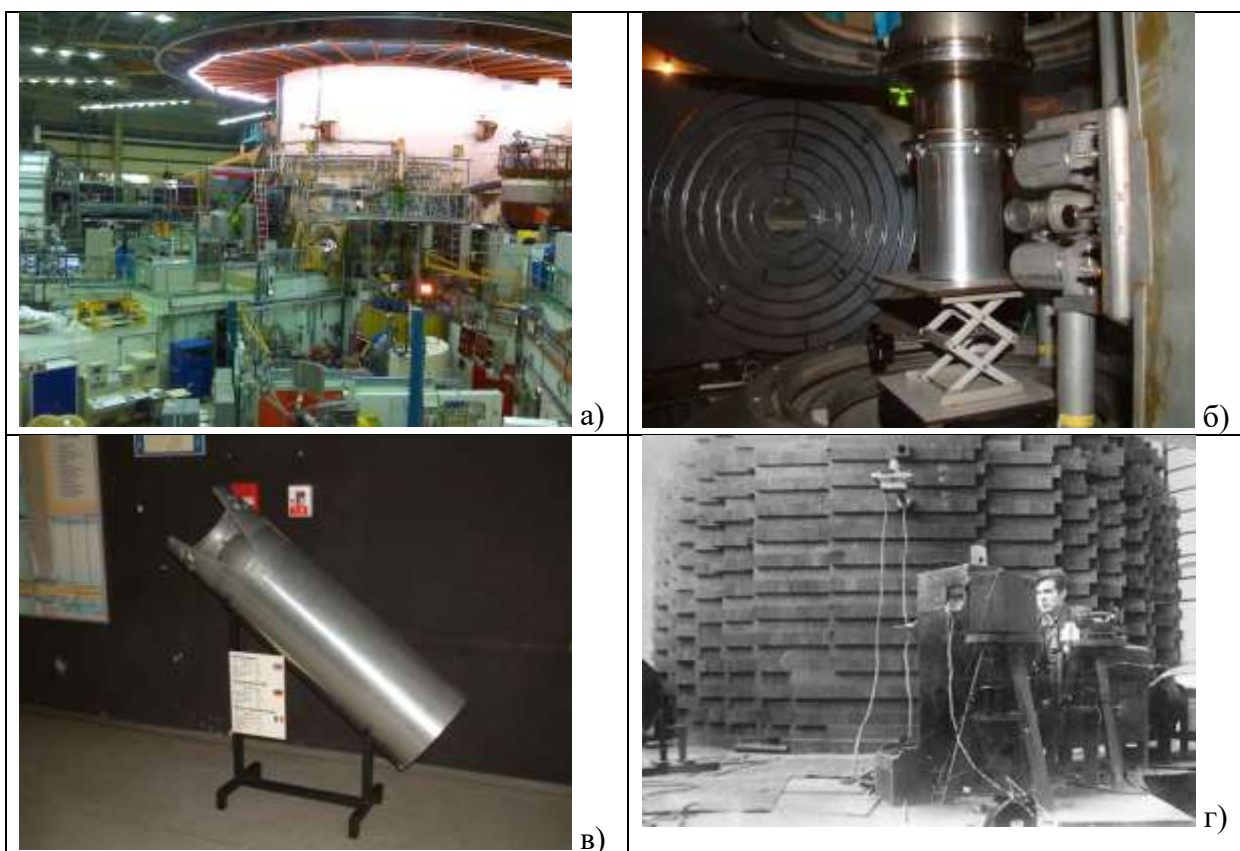


Рис. 8.6. а) Реакторный зал с расходящимися нейтронноводами, сам реактор находится в водяном бассейне за бетонном ограждением (в центре снимка); б) вид камеры с детекторами для изучения неупругого рассеяния нейтронов с установленным криостатом; в) топливный элемент для ядерной реакции имеет совсем небольшой размер (ILL), современная российская сборка, что резко отличается от первых ядерных реакторов. На снимке г) первый советский и европейский реактор Ф-1.

Локальные фононные моды.

Однако проведенные выше рассмотрения относятся к идеальным кристаллам с периодической решеткой. Фононный спектр может существенно изменяться в присутствии дефектов решетки.

Дефекты кристаллической решетки. Дефектами кристалла называют всякое устойчивое нарушение трансляционной симметрии кристалла. По числу измерений, в которых размеры дефекта существенно превышают межатомное расстояние, дефекты делят на нульмерные (*точечные*), одномерные (*линейные*), двумерные (*плоские*) и трехмерные (*объемные*) дефекты.

К нульмерным (или *точечным*) дефектам кристалла относят все дефекты, которые связаны со смещением или заменой небольшой группы атомов (собственные точечные дефекты и примеси). Они возникают при нагреве, легировании, в процессе роста кристалла и в результате радиационного облучения. К точечным дефектам относятся:

- вакансии – свободный, незанятый атомом, узел кристаллической решетки;
- собственный межузельный атом – атом основного элемента, находящийся в междоузельном положении элементарной ячейки;
- примесный атом замещения – замена атома одного типа атомом другого типа в узле кристаллической решетки. Обычно этот атом по своим свойствам, в том числе

электронным слабо отличается от атомов основы. Например, в кристалле NaCl ион Na^+ замещен ионом K^+ ;
 – примесный атом внедрения – располагается в междоузлии кристаллической решетки. В металлах примесями внедрения обычно является водород, углерод, азот, кислород (рис. 8.7).

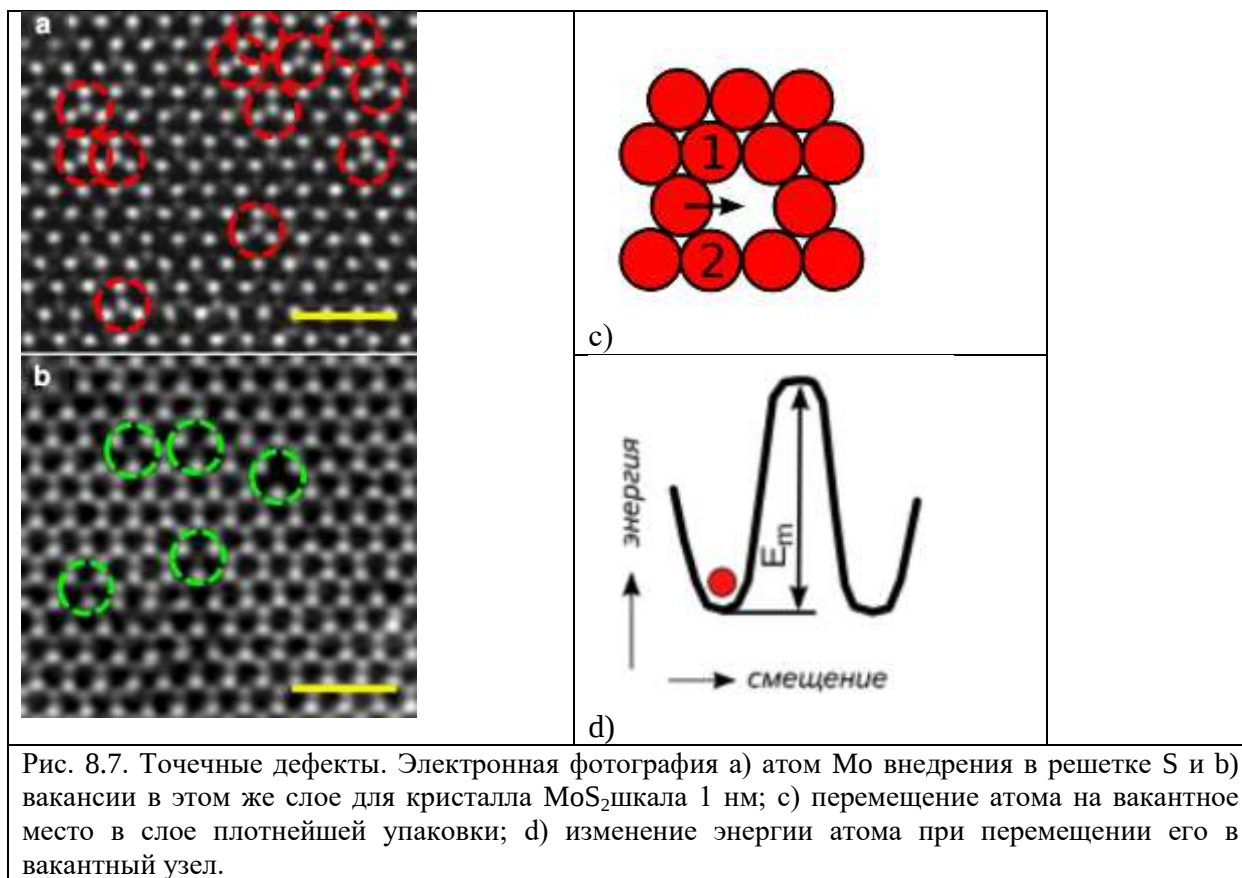


Рис. 8.7. Точечные дефекты. Электронная фотография а) атом Мо внедрения в решетке S и б) вакансии в этом же слое для кристалла MoS_2 шкала 1 нм; в) перемещение атома на вакантное место в слое плотнейшей упаковки; д) изменение энергии атома при перемещении его в вакантный узел.

Точечные дефекты повышают энергию кристалла, так как на образование каждого дефекта была затрачена определённая энергия. Упругая деформация обуславливает очень малую долю энергии образования вакансии, так как смещения ионов не превышают 1% и соответствующая им энергия деформации составляет десятые доли эВ.

Несмотря на увеличение энергии кристалла при образовании собственных точечных дефектов, они могут находиться в термодинамическом равновесии в решётке, так как их образование приводит к росту энтропии. При повышенных температурах рост энтропийного члена TS свободной энергии $F=U-TS$ из-за образования точечных дефектов компенсирует рост полной энергии кристалла U , и свободная энергия оказывается минимальной.

Равновесная концентрация вакансий:

$$\frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right)$$

, где E_0 – энергия образования одной вакансии.

Одномерные (*линейные*) дефекты представляют собой дефекты кристалла, размер которых по одному направлению много больше параметра решётки, а по двум другим — соизмерим с ним. К линейным дефектам относят дислокации и дисклинации.

Дислокация – граница области незавершённого сдвига в кристалле. Дислокации характеризуются вектором сдвига (вектором Бюргерса) и углом ϕ между ним и линией

дислокации. При $\varphi=0$ дислокация называется винтовой; при $\varphi=90^\circ$ — краевой; при других углах — смешанной.

Дисклинация– явление, вызванное нарушением осевой симметрии кристаллической решетки. Характеризуется вектором поворота. Этот тип дефекта имеет нестабильную природу, так как при его наличии возникают сильные поля напряжений вследствие смещения атомов из положения равновесия на расстояния меньше самих атомов.

Примеры одномерных дефектов приведены на рис. 8.8.

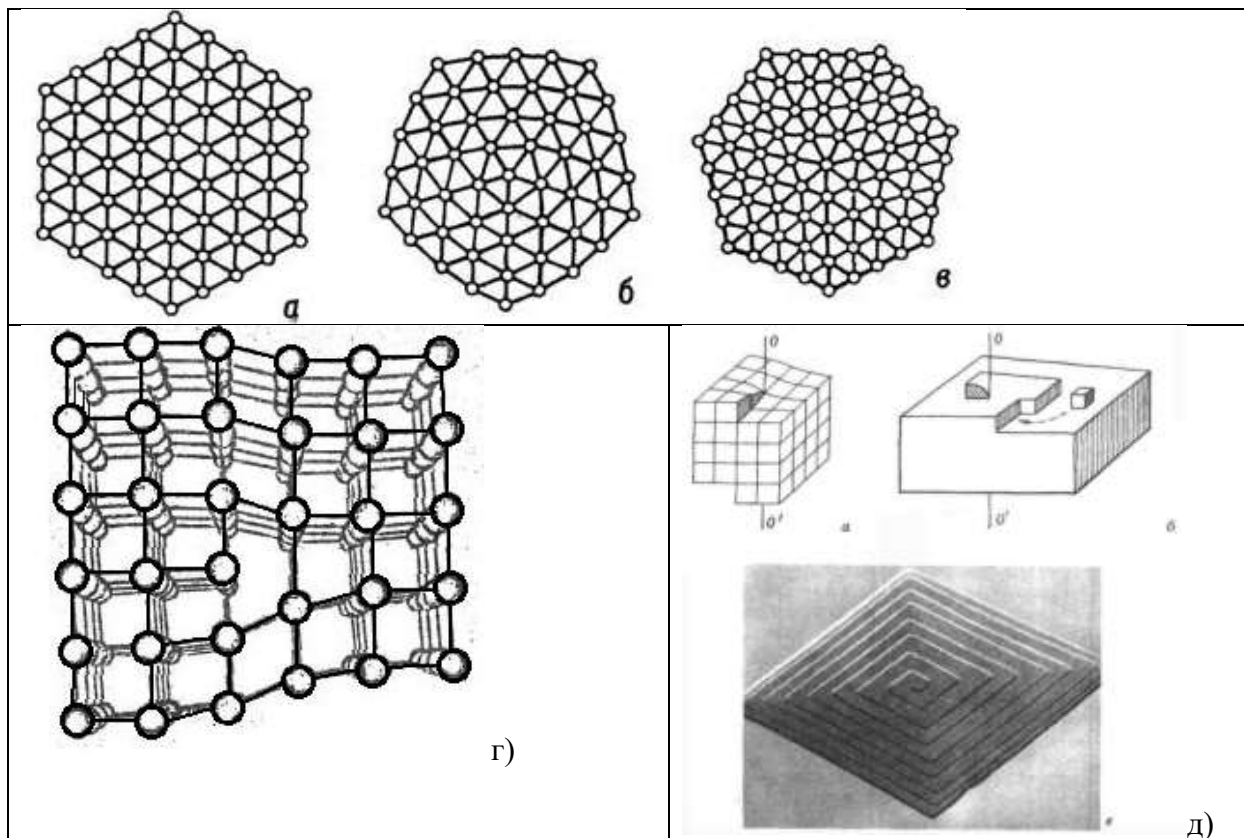


Рис. 8.8. Примеры одномерных дефектов. Дисклинация. а) идеальная решетка, б) нарушение поворотной симметрии с оси 6 порядка на ось 5 порядка и в) на ось 7 порядка. Дислокации г) краевая и д) винтовая.

Двумерные дефекты. Основной дефект-представитель этого класса – поверхность кристалла. Другие случаи – границы зёрен материала, в том числе малоугловые границы (представляют собой ассоциации дислокаций), плоскостидвойникования, поверхности раздела фаз и плоскости дефекта упаковки.

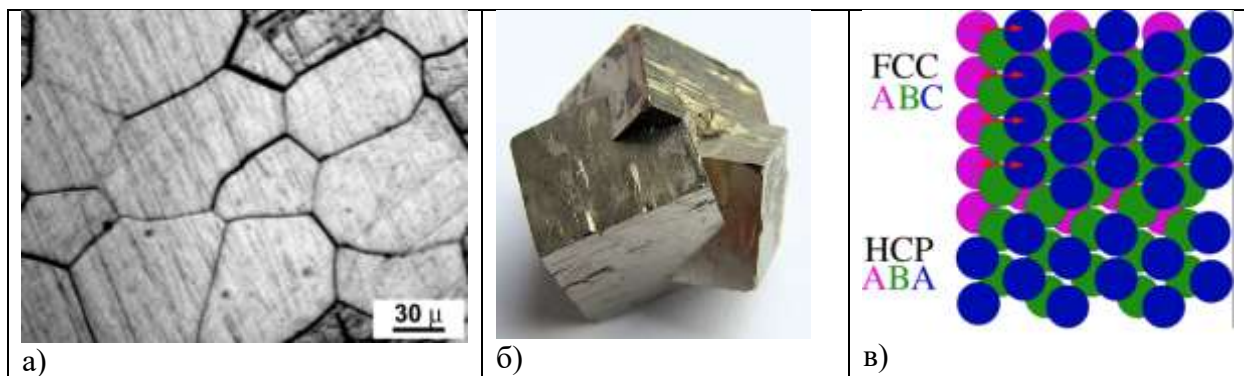


Рис. 8.9. Двумерные дефекты. а) границы зёрен; б) плоскости двойникования, например, для ГЦК кристаллов плоскость двойникования будет в следующем чередовании ABCABCSBACBA;

в) *дефект упаковки*, который характеризует разупорядочение кристаллографических плоскостей.

В кристаллографии дефект упаковки является типом дефекта, который характеризует разупорядочение кристаллографических плоскостей. Таким образом, он считается плоским дефектом. Типичные двумерные дефекты приведены на рис. 8.9.

Объёмные дефекты. К ним относятся скопления вакансий, образующие поры и каналы; частицы, оседающие на различных дефектах (декорирующие), например пузырьки газов, пузырьки маточного раствора; скопления примесей в виде секторов (песочных часов) и зон роста.

Фононный спектр кристалла может меняться вблизи дефектов решетки и примесных атомов, которые меняют силовые константы взаимодействующих атомов по сравнению с идеальной решеткой. Мы рассмотрим, как дефект замещения меняет частоты колебаний решетки. Например, замену иона Cl^- в кристалле KCl на легкий ион H^+ . Такой дефект называется U-дефектом. Из общих соображений ясно, что при той же структуре кристаллической решетки и неизменных силовых электростатических взаимодействиях между ионами легкий атом водорода в окружении тяжелых ионов K^+ будет колебаться с большей частотой. Кристаллическая решетка, деформированная вблизи дефекта замещения будет сильно искажена, но это искажение будет быстро убывать при увеличении расстояния от примеси. Такое изменение частоты колебания решетки вблизи дефекта называется *локальным фононом*.

Рассмотрим линейную цепочку, в которой все атомы кроме одного имеют массу M , масса примесного атома $M' < M$. Учитываем, как и раньше, взаимодействие между ближайшими соседями и предполагаем, что силовые взаимодействия одинаковы между $M-M$ и $M-M'$. Легкий атом расположен в начале координат $l=0$. Уравнения движения атомов решетки имеет следующий вид.

$$M' \ddot{u}_0 = G(u_1 + u_{-1} - 2u_0); \quad (8.1)$$

$$M \ddot{u}_1 = G(u_2 + u_0 - 2u_1); \quad (8.2) \text{ и т.д.}$$

Решение ищем в форме затухающей экспоненты при удалении от $l=0$, при этом частота колебаний решетки должна приближаться к частоте невозмущенного колебания для идеальной решетки, к этой же величине должно приближаться решение при уменьшении разности масс $M' \rightarrow M$. Решение у границы зоны для невозмущенной решетки имеет вид

$$u_l = u(0) \cos l\pi e^{-i\omega t} \equiv u(0) (-1)^l e^{-i\omega t}$$

Для решетки с нарушением

$$u_l = u_0 (-1)^l e^{-i\omega t} e^{-|l|\alpha} \quad (8.3)$$

Определим величину α подставляя выражение (8.3) в уравнения (8.1) и (8.2)

$$\omega^2 = (G/M)(2 + e^{-\alpha} + e^{\alpha})$$

$$\omega^2 = (G/M')(2 + 2e^{-\alpha})$$

Два эти уравнения совместные, если $e^{\alpha} = (2M - M')/M'$ откуда

$$\omega^2 = \omega_{\max}^2 \frac{M^2}{MM' - M'^2}$$

, где $\omega_{\max} = (4G/M)^{1/2}$ – граничная (пороговая) частота невозмущенной решетки, для которой $M=M'$. Для случая большой разности в массах ($M' \ll M$) последнее соотношение сводится к

$$\omega^2 = \omega_{\max}^2 \frac{M}{2M'}$$

Локальное колебание возникает при замене тяжелого иона на более легкий, например иона Cl^- на H^+ . Частота локального колебания выше максимальной фононной частоты «чистого» беспримесного кристалла.

Промежуточный тип колебания наблюдается при замещении, например, иона Cl на ион I в кристалле KCl . Частота промежуточного колебания лежит в интервале между акустическими и оптическими ветвями.

Для тяжелых примесных атомов возможен вид *резонансных колебаний*, частоты которых лежат в области разрешенных частот исходного кристалла. Такие колебания характеризуются сильно увеличивающейся амплитуде колебаний примесного атома. Пример таких колебаний возникает при замене иона K^+ на Ag^+ в кристалле KCl . (Рис. 8.10)

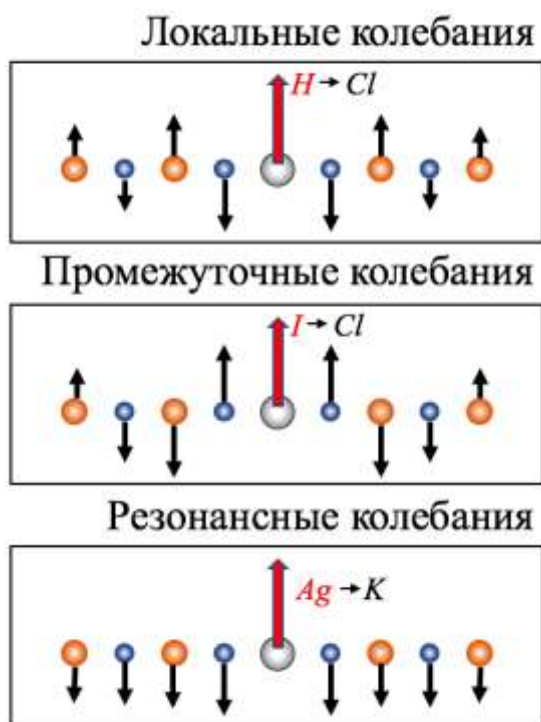


Рис. 8.10. Примеры колебаний, обусловленных примесными атомами. Локальные колебания – легкая примесь, частота выше максимальной частоты оптических колебаний; промежуточные колебания – тяжелая примесь замещения, частота колебаний лежит между акустической и оптической ветвями; резонансные колебания для очень тяжелой примеси лежат в области частот акустических колебаний.

Теплоемкость аморфных твердых тел

Аморфные вещества (тела) (от греч. α «не-» + $\mu\omicron\rho\phi\acute{\eta}$ «вид, форма») — конденсированное состояние веществ, атомная структура которых имеет ближний порядок и не имеет дальнего порядка, характерного для кристаллических структур. В отличие от кристаллов, стабильно-аморфные вещества не затвердевают с образованием кристаллических граней. Физические свойства аморфных веществ изотропны. Аморфные вещества не имеют определённой точки плавления: при повышении температуры стабильно-аморфные вещества постепенно размягчаются и выше температуры стеклования (T_g) переходят в жидкое состояние. Вещества, обычно имеющие (поли-) кристаллическую структуру, но сильно переохлаждённые при затвердевании, могут затвердевать в аморфном состоянии, которое при последующем нагреве или с течением времени кристаллизуется.

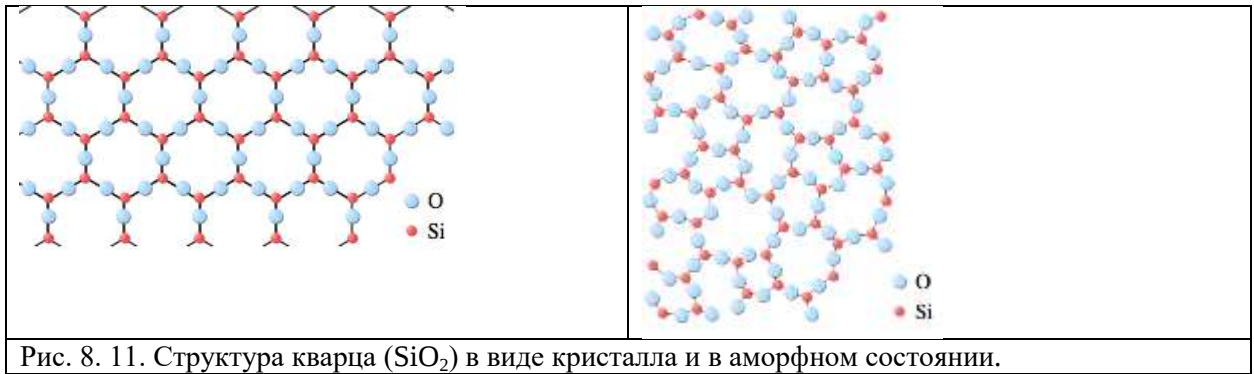


Рис. 8. 11. Структура кварца (SiO_2) в виде кристалла и в аморфном состоянии.

Аморфное состояние многих веществ получается при высокой скорости затвердевания (остывания) жидкого расплава или при конденсации паров на охлаждённую заметно ниже температуры плавления поверхность – подложку. Скорость кристаллизации— параметр вещества, слабо зависящий от давления и от температуры (около точки плавления) и сильно зависящий от сложности состава. Скорость кристаллизации может меняться от сотен и тысяч лет до долей миллисекунд на градус. Один из пример таких материалов – кварц (SiO_2), который имеет низкую скорость кристаллизации, поэтому отлитые из него изделия получают аморфными (рис. 8.11). Однако природный кварц, имевший сотни и тысячи лет для кристаллизации при остывании земной коры или глубинных слоёв вулканов, имеет крупнокристаллическое строение, в отличие от вулканического стекла, застывшего на поверхности и поэтому аморфного.

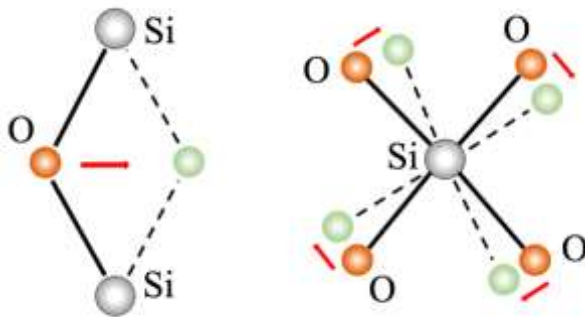


Рис. 8.12. Возможные конфигурации двухуровневой системы в SiO_2 . Перескок атома кислорода из левого положения в правое (левый рисунок) и вращение связанных четырех атомов кислорода вокруг атома кремния (правый рисунок).

Особенностью аморфного состояния является возможность нахождения атомов в различных положения минимума потенциальной энергии, так называемая двухуровневая система (TLS). Примеры таких положений приведены на рис. 8.12. При этом для двух возможных положений равновесия минимумы энергии могут различаться. Пусть разность энергий равна E , тогда при температуре T среднее значение энергии будет

$$\langle E \rangle = E \exp \left(-\frac{E}{k_B T} \right) / [1 + \exp \left(-\frac{E}{k_B T} \right)]$$

Тогда дополнительная теплоемкость такой TLS , вносимую в общую теплоемкость, будет определяться как

$$\left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_v = (E^2 / k_B T^2) \exp \left(-\frac{E}{k_B T} \right) / [1 + \exp \left(-\frac{E}{k_B T} \right)]^2$$

Это вклад одной моды, количество мод есть константа G_{TLS} , просуммируем их

$$C_{TLS} = G_{TLS}(1/k_B T^2) \int E^2 \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) / [1 + \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)]^2 dE$$

Заменим $E/k_B T$ на x и получим вклад двухуровневой системы в теплоемкость

$$C_{TLS} = G_{TLS} k_B^2 T \int x^2 \exp(-x) / [1 + \exp(-x)]^2 dx$$

Интеграл равен константе $\pi^2/6$ и окончательно для вклада в теплоемкость получим

$$C_{TLS} = (\pi^2/6) G_{TLS} k_B^2 T$$

Таким образом для аморфных твердых тел наряду с кубической зависимостью теплоемкости, определяемой длинноволновыми фононами, должен наблюдаться вклад, пропорциональный температуре $C = AT + BT^3$,

Характерные зависимости теплоемкости аморфных структур приведен на рис. 8.13.

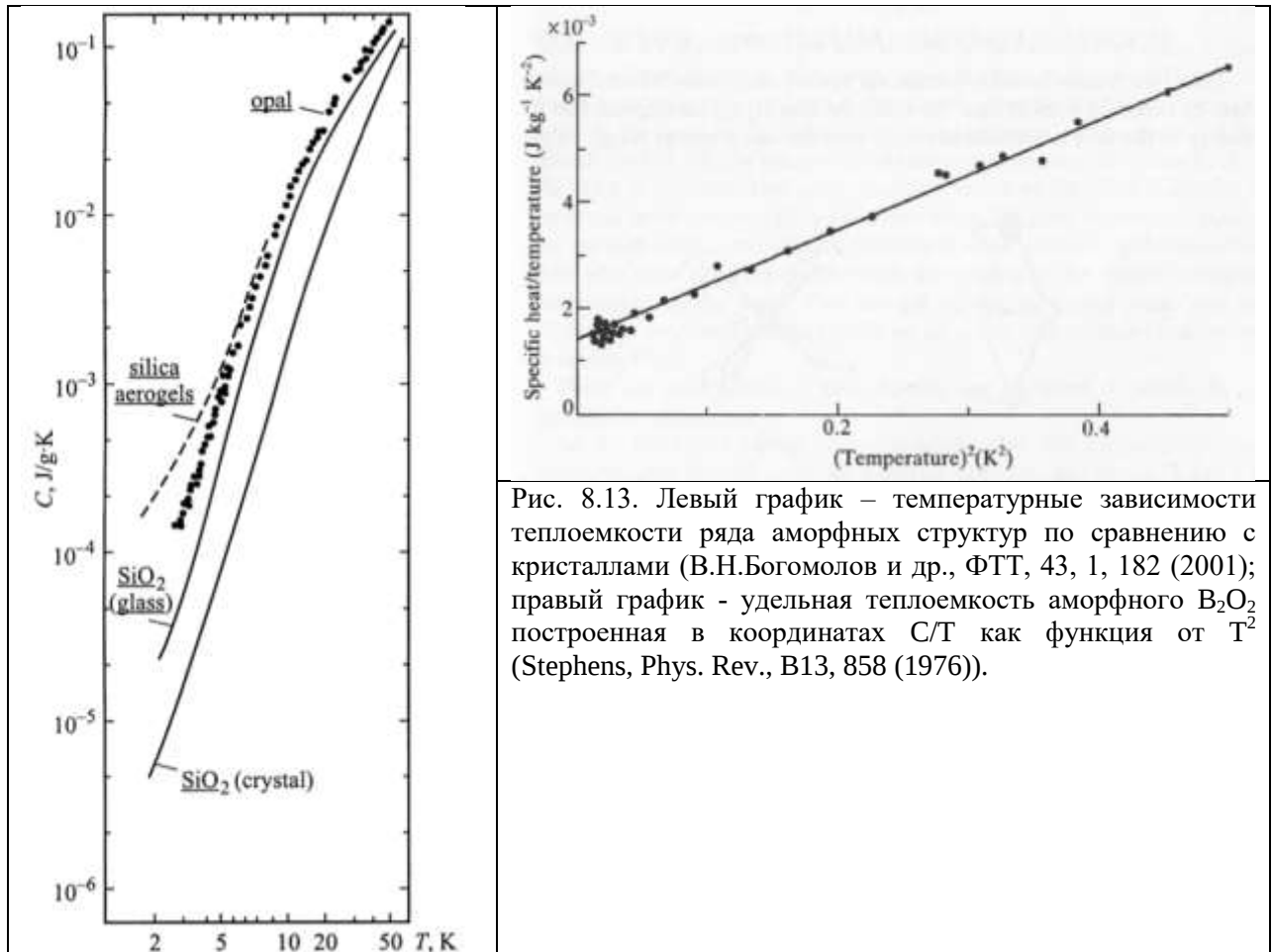


Рис. 8.13. Левый график – температурные зависимости теплоемкости ряда аморфных структур по сравнению с кристаллами (В.Н.Богомолов и др., ФТТ, 43, 1, 182 (2001); правый график - удельная теплоемкость аморфного B_2O_3 построенная в координатах C/T как функция от T^2 (Stephens, Phys. Rev., B13, 858 (1976)).

Ангармонические взаимодействия в кристаллах.

При рассмотрении колебаний атомов в кристаллах мы предполагали, что потенциальная энергия квадратична по смещению от положения равновесия. Это приближение называется *гармоническим*. Следствием такого рассмотрения будут следующие физические свойства твердых тел:

- Тепловое расширение отсутствует;
- Адиабатические и изотермические упругие константы равны между собой;
- Упругие константы не зависят от давления и температуры;
- Теплоемкость при высоких температурах становится постоянной;
- Две упругие волны в решетке не взаимодействуют между собой, отдельная волна не распадается и не меняет своей формы

В реальных кристаллах ни одно из этих свойств, следующих из гармонического приближения, точно не выполняется. В таком приближении мы пренебрегали членами

разложения более высокого порядка (*ангармоничными*), чем квадратичное. Простейшее рассмотрение зависимости потенциальной энергии атомов в кристаллической решетке твердых тел в положении равновесия указывает на несимметрию потенциальной энергии (рис. 5.2).

Рассчитаем влияние асимметрии потенциальной энергии на коэффициент теплового расширения кристаллов. В расчетах учитываем ангармонические добавки к потенциальной энергии в положении равновесия. Считаем, что при тепловых колебаниях атомы испытывают небольшие отклонения x от положения равновесия x_0 , поэтому в разложении потенциальной энергии в ряд ограничимся членами до третьего порядка

$$U(x) = -U_0 + \beta x^2 - g x^3 + \dots \quad (8.4)$$

, где $\beta = \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 U}{dx^2} \right)_{x=x_0}$, $g = \frac{1}{6} \left(\frac{d^3 U}{dx^3} \right)_{x=x_0}$ положительные константы. Следует отметить, что член с x^2 показывает крутизну потенциальной ямы в положении равновесия, что определяет частоту колебаний, x^3 описывает асимметрию взаимного отталкивания атомов, следующий член с x^4 сглаживает колебания при больших амплитудах.

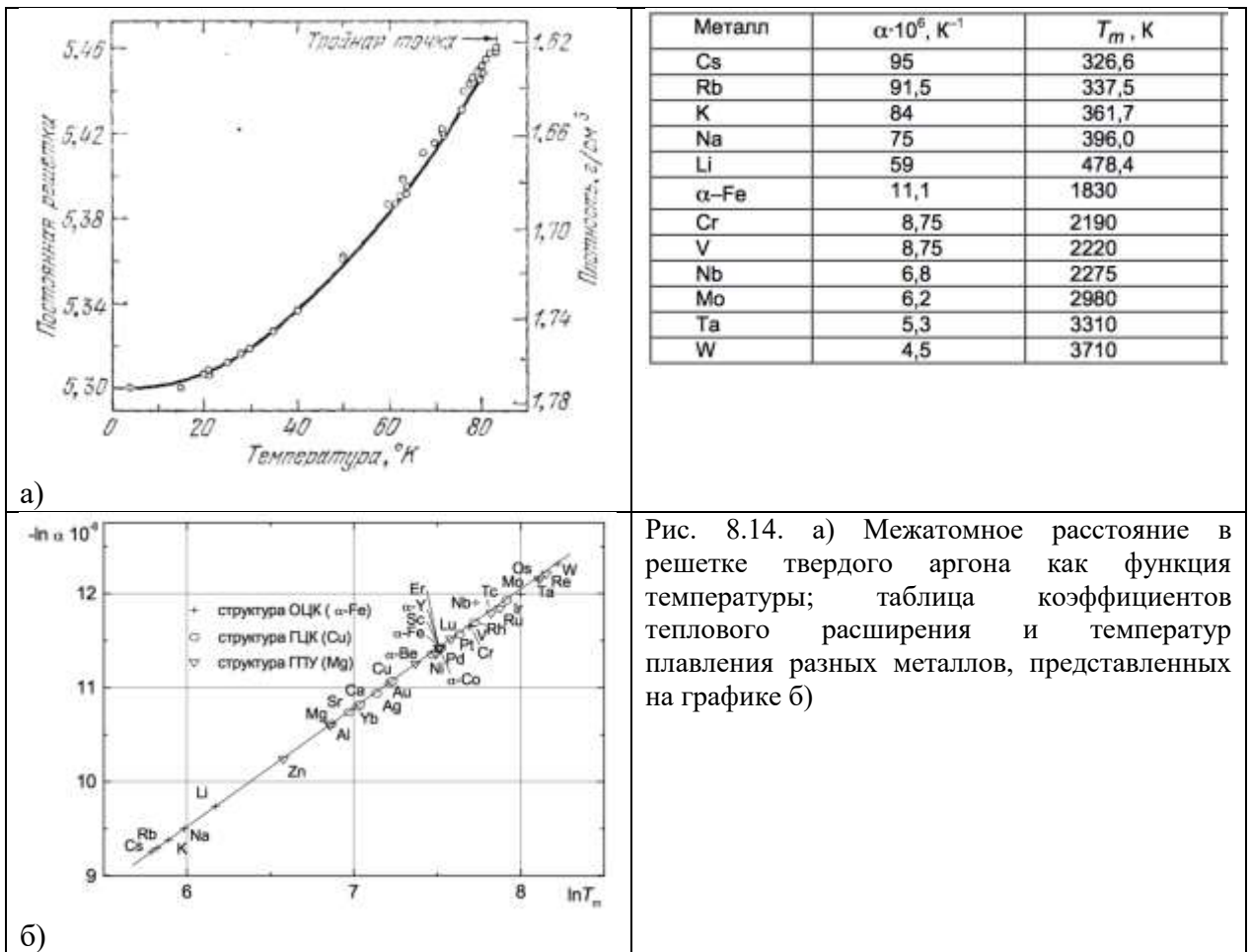


Рис. 8.14. а) Межатомное расстояние в решетке твердого аргона как функция температуры; таблица коэффициентов теплового расширения и температур плавления разных металлов, представленных на графике б)

Среднее значение смещения вычислим по стандартному распределению Больцмана для величины x в соответствии с ее термодинамической вероятностью

$$\langle x \rangle = \left(\int_{-\infty}^{\infty} dx x e^{-U(x)/k_B T} \right) / \left(\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-U(x)/k_B T} \right)$$

Для малых колебаний

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx x e^{-U(x)/k_B T} \approx C \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{\beta x^2}{k_B T}} x \left(1 + \frac{g x^3}{k_B T} \right) = C \frac{2\pi^{\frac{1}{2}}}{\beta^{\frac{3}{2}}} (k_B T)^{3/2}$$

здесь при втором интегрировании второй член выражения (8.4) в экспоненте разложен в ряд до первого члена. Интеграл в знаменателе будет

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-U(x)/k_B T} \approx C \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{\beta x^2}{k_B T}} = \left(\frac{\pi k_B T}{\beta}\right)^{1/2}$$

В результате для ангармонического осциллятора получим тепловое расширение

$$\langle x \rangle = \frac{3g}{4\beta^2} k_B T$$

Для малых отклонений от положения равновесия атомов при тепловых колебаниях коэффициент теплового расширения α_L линейен с температурой (Рис.8.14 а)). Что характерно, коэффициент теплового расширения для кристаллических решеток, представленных металлами, тем больше, чем ниже температура их плавления. (Рис. 8.14 б)). Такое поведение коэффициента теплового расширения понятно из общефизических представлений. Если предположить, что плавление металла происходит при увеличении его размера $\langle x \rangle$ за счет теплового расширения до величины, скажем, в 2%, то на один градус расширение кристалла будет тем меньше, что выше температура его плавления – что, собственно, и демонстрирует график.

Еще одним проявлением ангармонических эффектов могут служить эксперименты по взаимодействию двух фононов с образованием третьего фонона. Для этого должны выполняться законы сохранения энергии и импульса фононов, участвующих во взаимодействии:

$$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2 \quad k_3 = k_1 + k_2$$

Трехфононные процессы обусловлены кубическими членами в выражении потенциальной энергии:

$$U_{(3)} = A \varepsilon_{11} \varepsilon_{22} \varepsilon_{33}$$

, где A – константа, ε_{11} , ε_{22} , ε_{33} – диагональные компоненты тензора деформации. В эксперименте (рис. 8.15) результирующая волна действительно имела энергию, определяемую суммой взаимодействующих волн $L(15)+T(10) \rightarrow L(25)$. Угол между направлениями взаимодействующих волн определяется из закона сохранения импульса при условии известных скоростей всех трех волн.

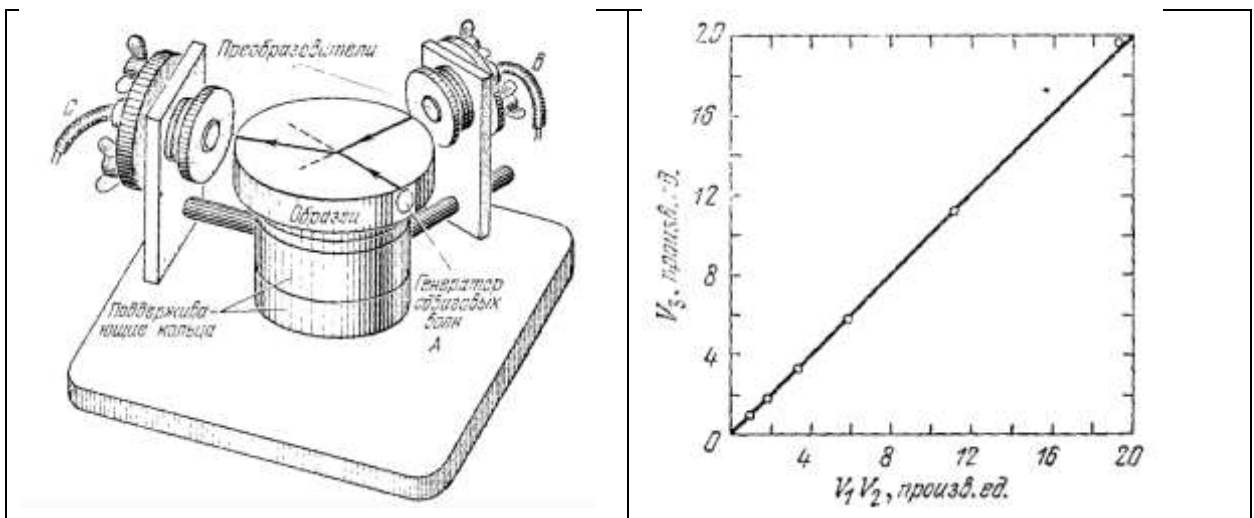


Рис. 8.15. Схема ультразвуковой установки для измерения трехфононных взаимодействий. Генератор А возбуждал сдвиговые волны $f=10$ МГц, которые взаимодействовали с продольными волнами от генератора В $f=15$ МГц. В результате взаимодействия возникала волна $f=25$ МГц, которая регистрировалась датчиком С. Результаты измерений показали, что амплитуда рождающейся волны в трехволновом процессе пропорциональна произведению амплитуд взаимодействующих волн. (Rollins F.R. Jr., Taylor L.H., Todd P.H. Jr., Phys. Rev. 136, A597 (1964))

Амплитуда рождающейся волны определяется произведением амплитуд взаимодействующих волн. Наличие фонона вызывает периодическую упругую деформацию кристаллической решетки, которая вследствие ангармонического взаимодействия модулирует по объему и во времени величины упругих постоянных кристалла. Второй фонон испытывает рассеяние на модуляции упругих постоянных решетки. Для гармонических колебаний такого рассеяния не может быть.

Задачи.

1. Показать, что в дебаевском приближении теплоемкость одномерной решетки из одинаковых атомов пропорциональна T/Θ при низких температурах $T \ll \Theta$.
2. Определить теплоемкость ангармонического осциллятора при условии, что потенциал осциллятора запишется как $U(x) = cx^2 - gx^3 - fx^4$
3. Трехфононное взаимодействие. Рассмотрим кристалл, для которого для продольных и поперечных волн выполняются соотношения $\omega_L = v_L K$ и $\omega_T = v_T K$ для любых K . Показать, что для случая $v_L > v_T$ нормальный трехфононный $T + L \leftrightarrow T$ процесс не удовлетворяет ни закону сохранения энергии, ни закону сохранения импульса.

Пьер Луи Дюлонг (*Pierre Louis Dulong*; 1785, Руан – 1838, Париж) — французский химик и физик. Член Парижской академии наук и её секретарь.

Алексис Терез Пти (*Alexis-Thérèse Petit*; 1791, Везуль — 1820, Париж) — французский физик.

Лев Давидович Ландау (часто именуемый коллегами-физиками *Дау*; 1908, Баку — 1968, Москва) — советский физик-теоретик, основатель советской научной теоретической школы, академик АН СССР (1946). Лауреат Нобелевской премии по физике (1962). Герой Социалистического Труда (1954), лауреат медали имени Макса Планка (ФРГ, 1960), премии Фрица Лондона (1960), Ленинской (1962) и трёх Сталинских премий (1946, 1949, 1953).

Иностраннный член Лондонского королевского общества (1960), Национальной академии наук США (1960), Датской королевской академии наук (1951), Королевской академии наук Нидерландов (1956), Академии наук «Леопольдина» (1964).

Ландау создал многочисленную школу физиков-теоретиков.

Именем Ландау назван Институт теоретической физики РАН.

Инициатор создания и автор (совместно с Е.М.Лифшицем) фундаментального классического Курса теоретической физики, выдержавшего многократные издания и изданного на 20 языках.

Леонид Исаакович Мандельштам (1879 Могилев — 1944, Москва) — русский и советский физик, один из основателей отечественной научной школы радиофизики; академик АН СССР (1929). Премия им.В.И.Ленина (1931), премия имени Д.И.Менделеева (1936), Сталинская премия (1942).

Григорий Самуилович Ландсберг (1890, Вологда – 1957, Москва) – советский физик, профессор МГУ и МФТИ, академик АН СССР.

Чандрасекхара Венката Раман (*Chandrasekhara Venkata Raman*; 1888, Тируччираппалли, Британская Индия – 1970, Бангалор, Индия) — индийский физик, член Индийской АН её основатель и президент (с 1934 г.). Лауреат Нобелевской премии по физике (1930). Он обнаружил, что когда свет проходит прозрачный материал, часть отклоненного света меняет длину волны и амплитуду. Это явление, впоследствии известное как комбинационное рассеяние, является результатом Рамановского эффекта. В 1954 году правительство Индии удостоило его высшей гражданской награды Индии, Бхарат Ратна.

Кариаманиккам Сринаваза Кришнан (1898, Ватрап – 1961, Нью Дели, Индия) – индийский физик, соавтор работы за которую Раману была присуждена Нобелевская премия.

Список литературы по темам лекций.

1. Ч.Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, Москва, 1978
2. Н.Ашкрофт, Н.Мермин. Физика твердого тела. Том1 и 2. Мир. Москва, 1979
3. Р. Берман. Теплопроводность твердых тел. Мир. Москва, 1979
4. Г. Вентура, Л.Ризегари. Искусство криогеники. Интеллект. Долгопрудный, 2011
5. Т. Куинн. Температура. Мир. Москва, 1985
6. О.В. Лоунасмаа. Принципы и методы получения температур ниже 1 К. Мир, Москва, 1977
7. М.Строшио, М.Дутта. Фононы в наноструктурах. Физматлит, Москва, 2006
8. Г.К.Уайт. Экспериментальная техника в физике низких температур. ГИФМЛ, Москва, 1961.
9. J.G Weisend II. He is for helium. Cryogenic society of America, 2018