

Глава 2

Кристаллическая решётка

§ 1. Различные состояния материи

Выше мы установили, что материя существует в двух видах: в виде вещества и в виде поля (гравитационного, электромагнитного, ядерного и т. д.). Рассмотрим различные агрегатные состояния материи.

Газообразное состояние. Структурные частицы вещества находятся на больших расстояниях друг от друга, слабо взаимодействуют друг с другом, в результате чего вещество не имеет ни собственной формы, ни собственного объёма, нет ни ближнего, ни дальнего порядка в расположении частиц газа.

При сближении частиц газообразного вещества начинают проявляться силы притяжения. Обнаруживается ближний порядок в расположении частиц, хотя отдельные группы ещё располагаются хаотично. Переход из газообразного состояния к жидкому происходит при постоянстве температуры и сопровождается скачкообразным изменением некоторых свойств. Внутренняя энергия жидкости меньше, чем у газа, поэтому при конденсации происходит выделение так называемой энергии конденсации. Такой процесс называется фазовым переходом 1-го рода. Благодаря наличию притяжения между частицами, жидкость обладает собственным объёмом, но не имеет собственной формы и лишь занимает в поле тяжести Земли нижнюю часть сосуда. Дальнейшее сближение частиц жидкости, которое можно получить путём охлаждения или сжатия, или и того и другого вместе, приводит к переходу в третье агрегатное состояние – твёрдое состояние. Этот переход также сопровождается скачкообразным изменением некоторых свойств и также является фазовым переходом 1- го рода. Вещество в твёрдом состоянии обладает собственной формой и объёмом (внешние признаки), имеет ближний и дальний порядок в расположении частиц, составляющих это тело (внутренний признак), т.е. правильное расположение структурных частиц по узлам воображаемой пространственной кристаллической решётки.

Четвёртым агрегатным состоянием вещества является плазма. Плазма – это совокупность положительно и отрицательно заряженных частиц. В отдельных своих проявлениях плазма ведёт себя подобно газам, жидкостям и, даже, твёрдым телам. Например, плазма оказывает внешнему магнитному полю очень большое противодействие, подобно тому, как твёрдое вещество противодействует внешней механической силе.

Пятым агрегатным состоянием является нейтронное состояние вещества. Его предсказывал советский физик Ландау. При гигантских давлениях, например, в звёздах, возможно вхождение электронной оболочки в ядро. Произойдёт нейтрализация протонов и электронов. Вещество будет состоять из одних нейтронов. Плотность такого вещества в миллион раз больше плотности его в обычном «земном» состоянии. Есть доказательства существования таких нейтронных звёзд.*

Шестым состоянием является состояние эпи – плазмы (сверхплазмы). При ещё более высоких давлениях, чем в нейтронных звёздах, при всяком столкновении двух частиц должны рождаться пары: частица + античастица. В целом система будет нейтральной, но с другими свойствами, чем в нейтронном состоянии. Так как вещество будет состоять из заряженных частиц, то его называли эпплазмой, по сходству с плазмой. Это состояние экспериментально ещё не обнаружено.

Учёные предполагают, что в мировом пространстве могут происходить процессы с гигантской концентрацией энергии. Тогда при взаимодействии сталкивающихся частиц возможно рождение не только электронно – позитронных, нуклонно – антинуклонных пар, но и пар из частица + античастица, масса которых превышает массу нуклона, протона или нейтрона. Такие частицы обнаружены на Земле и получили название гиперонов. Состояние вещества, при котором в нём будут рождаться гипероновые пары, называли гиперонным или седьмым состоянием. Гиперонные звёзды также ещё не обнаружены.

* Считается, что нейтронные звёзды образуются на последнем этапе эволюции обычных звёзд при условии, что их масса не менее 8 масс Солнца. Радиус нейтронных звёзд порядка 10 километров, а температура $\sim 10^4 \text{ K}$, но быстро уменьшается из-за мощного нейтронного излучения внутренних слоёв. Предполагается, что вещество нейтронной звезды находится в сверхтекучем состоянии. Только этим можно объяснить малый (10^{-2} с) период обращения звезды вокруг своей оси. Эти звёзды являются мощными источниками радио – и рентгеновского излучения.

У электромагнитного, ядерного и других полей помимо обычно наблюдаемого состояния обнаружено ещё одно – так называемый физический вакуум. В классической физике под вакуумом понимали пустое пространство. В современной физике под ним понимают особое нулевое, энергетически наинизшее состояние различных полей (электромагнитного, электронно – позитронного, ядерного и т. д.). Это состояние материи экспериментально проявляет себя в ряде явлений микромира. Теоретически физический вакуум был предсказан английским физиком П. Дираком в его релятивистской теории электрона. Является ли это состояние последним ? Открытые в 60 –х гг. XX века непонятной природы звёздные образования – квазары – дают возможность ответить на этот вопрос отрицательно.

§ 2. Структура твёрдого тела. Кристаллическая решётка

Наличие ближнего и дальнего порядков в расположении структурных частиц внутри твёрдого тела обнаруживается следующим образом.

1) Правильность и повторяемость внешней формы естественных или искусственно выращенных кристаллов указывает на правильность внутреннего расположения частиц, образующих твёрдое тело. Правильная внешняя форма монокристаллов определяется углами между его гранями. Каждое вещество имеет характерные для него углы. Это позволяет производить кристаллографический анализ различных веществ.

2) Анизотропия физических свойств указывает на определённый порядок в расположении частиц тела. Анизотропия свойств твёрдого тела проявляется в том, что электропроводность, теплопроводность, механические и другие свойства его по разным направлениям могут оказаться разными. Если бы в твёрдом теле отсутствовал ближний и дальний порядок, как, например, в газах, то физические свойства по разным направлениям усреднялись бы. Если же предположить какое – то организованное расположение частиц твёрдого тела, то сразу же объясняется анизотропность его свойств. Пусть внешнее механическое действие приложено так, как показано на рисунке 9.

В отличие от газов и жидкостей, твёрдые тела передают производимое на них давление по направлению действия силы. Так как между частицами А и Д, С и Д разные расстояния, то и силы взаимодействия между соответствующими парами частиц не равны. Поэтому величины деформаций в этих направлениях будут неодинаковы. Подобно же объясняется анизотропность и других свойств. Говоря об анизотро-

пии твёрдого тела, мы имеем в виду анизотропию монокристаллического образца этого тела. Его можно вырастить из расплава или раствора при определённых физических условиях. (Встречаются монокристаллические образцы твёрдых тел и в природе). Трудность выращивания монокристалла заключается в том, что в различных частях расплава практически одновременно возникают центры кристаллизации.

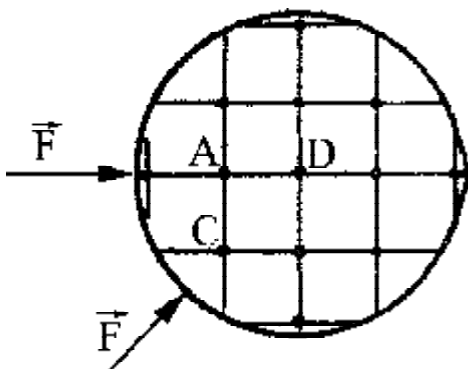


Рис. 9.

Под центрами кристаллизации понимаем правильное расположение частиц расплава в области порядка нескольких атомных расстояний. Так как отдельные центры кристаллизации расположены относительно друг друга произвольно, то вместо монокристалла из расплава выделяется поликристалл. Он состоит из отдельных блоков монокристаллического строения. Монокристалл обладает анизотропными свойствами, поликристалл, в силу хаотичного расположения блоков, имеет изотропные свойства.

3) Следующее подтверждение наличия порядка внутри твёрдого тела находят в явлении полиморфизма, которое состоит в том, что одно и то же вещество может находиться в состояниях с различной внутренней структурой, что и проявляется в различии свойств этих состояний. Примером могут служить α и γ -железо, белое и серое олово, алмаз, графит, карбин и фуллерены.*

Приведём пространную справку о фуллеренах, так как на примере открытия, изучения свойств и применения их можно увидеть неисчерпаемость физики твёрдого тела.

* Алмаз – уникальное вещество. Он имеет самую большую теплопроводность (в 5 раз превосходящую теплопроводность меди и серебра), самую высокую упругость, что обуславливает наибольшую скорость звука в нём, самый низкий коэффициент теплового расширения; чистый алмаз - прекрасный изолятор. При введении примесей может быть полупроводником как электронного, так и дырочного типа; он устойчив к воздействию агрессивных сред; прозрачен для электромагнитного излучения в диапазоне длин от 225 нм до 1 мм; биологически инертен.

Теоретически фуллерены были предсказаны в 1970 г. японскими учёными Е. Осава и З. Йошида, экспериментально фуллерены были получены в 1985 г. английским учёным Крото. В отличие от графита фуллерены хорошо растворяются в органических растворителях, это позволяет выделить фуллерены из сажи. В 1992 г. это вещество было обнаружено и в природном углеродном минерале – шунгите, у посёлка Шуньга в Карелии.

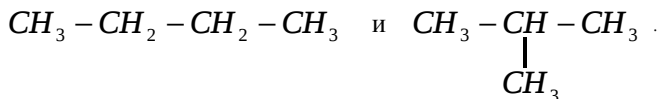
Наиболее изучен фуллерен C_{60} . Атомы углерода располагаются на поверхности шара в вершинах пятиугольников (пентагонов) и шестиугольников (гексагонов). Молекула C_{60} напоминает футбольный мяч, имеющий 12 чёрных пентагонов и 20 белых гексагонов. Молекулы C_{60} могут кристаллизоваться, образуя кубическую решётку. Между атомами фуллерена проявляются ковалентные связи, между молекулами в кристалле – Ван дер Ваальсова связь, а в фуллеренах щелочных металлов A_3C_{60} (АеК, Rb, Cs) – связь ионная. Существуют фуллерены C_{36} (12 пентагонов, 2 гексагона), C_{70} , C_{72} , C_{78} , C_{82} , предсказано существование кристаллов из молекул C_{168} , C_{192} , C_{216} .

В 1991 г. было установлено, что фуллерен, легированный калием, становится сверхпроводником ($T_{кр} \sim 18K$), с другими щелочными металлами (кроме Na) - $T_{кр} \sim 42K$, а легированные медью имеют $T_{кр} > T_{жид. азота}$.

В 1991-1992 г. было установлено, что фуллерены, легированные йодом и бромом, становятся ферроматнетиками.

Благодаря своим уникальным свойствам, фуллерены представляют большой интерес как в теоретическом, так и в практическом плане.

4) Ряд веществ имеют одинаковый состав, но различные физические и химические свойства. Это явление изомерии можно объяснить только различием в расположении структурных частиц. Рассмотрим изомерию на примере бутана и изобутана. Их структурные формулы соответственно



Отсюда различны и все другие свойства, в частности температура плавления и кипения у бутана $t_{\text{пл}} = -138.9^\circ \text{C}$ и $t_{\text{кип}} = -0.5^\circ \text{C}$, а у изобутана они равны $t_{\text{пл}} = -139.4^\circ \text{C}$, $t_{\text{кип}} = -11.7^\circ \text{C}$.

5) Рентгено-, электроно-, нейтроно – структурные анализы также свидетельствуют о наличии дальнего и ближнего порядков в твёрдом теле. Благодаря определённому расположению структурных частиц при облучении твёрдого тела рентгеновскими лучами, потоками электронов или нейтронов получается специфическая дифракционная картина, которой не было при хаотичном расположении составляющих тело частиц. В физической химии возникло направление – кристаллохимия. С помощью методов этой науки удаётся определить пространственное положение частиц в твёрдом теле, расстояние между ними и другие характеристики кристаллической решётки.

Все предыдущие рассуждения относились к истинно твёрдым, т. е. к кристаллическим телам. Их надо отличать от аморфных твёрдых тел, которые являются, по сути дела, переохлаждёнными жидкостями. Энергетически состояние таких веществ (стекло, вар и т. д.) неустойчиво, поэтому с течением времени они самопроизвольно превращаются в кристаллические твёрдые тела. По одним свойствам (текучесть, изотропность) аморфные тела похожи на жидкость, по другим – на твёрдые тела (они проявляют к кратковременным механическим воздействиям свойства твёрдости, подобно кристаллическим твёрдым телам). Говоря о правильном расположении структурных частиц кристаллического твёрдого тела, мы понимаем под этим то, что внутреннюю структуру кристаллического твёрдого тела можно воспроизвести, если мысленно переносить на определённые расстояния структурные элементы твёрдого тела. В одних случаях такими элементами могут быть отдельные атомы или ионы какого-нибудь вещества. В других случаях структурные элементы образуют определённые конфигурации, получившие название «элементарных ячеек».

Говорят, что кристаллическая решётка обладает симметрией относительно отражений, поворотов и трансляций (переносов). Таким образом с помощью этих трёх элементов симметрии можно, имея одну «элементарную ячейку», воспроизвести внутреннюю структуру всего

кристалла. Структурные частицы решётки чрезвычайно плотно заполняют внутреннюю полость ячейки, на долю пустот между атомами, ионами или молекулами, которые мы представляем себе шарами, остаётся минимальный объём. Если вещество состоит из частиц разного размера, то частицы меньшего размера располагаются в пустотах плотной упаковки частиц большего размера. Так, например, возникает плотная упаковка в кристалле NaCl. Образованием различных плотных упаковок структурными элементами одного сорта объясняется явление полиморфизма.

При сближении структурных элементов друг к другу наряду с силами притяжения проявляются и силы отталкивания. Силы взаимодействия частиц решётки по-разному зависят от расстояния между ними. Существует определённое расстояние, так называемая постоянная кристаллической решётки, на котором силы притяжения и отталкивания уравниваются друг друга. Оно зависит не только от характера взаимодействия частиц в элементарной ячейке, но и от числа их в этой ячейке, от их расположения в ней. Из всевозможных случаев расположения частиц осуществляются только те, которые при данной конфигурации, характере взаимодействия и числе частиц дают наибольший выигрыш во внутренней энергии системы. Поэтому важной характеристикой кристаллической решётки является координационное число. Это число показывает, сколько ближайших соседей имеется у данного структурного элемента решётки. Например в решётке германия около каждого атома имеется четыре ближайших соседа, координационное число для данной решётки равно 4. В кристаллической решётке NaCl около каждого иона располагаются шесть ближайших соседей – ионов разноимённого знака заряда, в решётке NaCl координационное число равно 6. В кристаллической решётке меди координационное число равно 12 и т.д.

В триаде «состав – строение – свойства» исключительно важную роль играет строение, поскольку даже при идентичном химическом составе вследствие изомерии или полиморфизма вещества могут иметь различное строение. Наличие химических связей между структурными частицами выясняют, анализируя расстояния между ними. Прочным связям соответствуют короткие межатомные расстояния. Именно это является критерием установления координационного числа.

В тех случаях, когда атомы обладают постоянной валентностью (например C, H, N, O и др.), определение координационного числа не представляет затруднений. Но существуют элементы, способные про-

являть переменную валентность, поэтому и координационное число меняется у этих элементов от соединений к соединению. Например, атомы двухвалентной меди по отношению к атомам кислорода могут проявлять координационное число 4, 5, 6, и 7, из которых наиболее часто встречается координационное число 6.

Образуя кристаллическую решётку, структурные элементы (атомы, молекулы, ионы) теряют свою индивидуальность. Например, у отдельного атома спектр испускания или поглощения – линейчатый спектр, у твёрдого же тела сплошной (гл.1 § 4). Каждый атом в свободном состоянии характеризуется радиусом сферы электронной оболочки. Когда атомы вступают во взаимодействие, образуя элементарную ячейку, то происходит взаимное проникновение электронных оболочек взаимодействующих атомов (ионов, молекул). Поэтому эффективный радиус структурных частиц меньше радиуса свободных атомов.

Например, изолированный атом водорода имеет радиус $R_H = 0.53 \overset{0}{\text{Å}}$,

расстояние же между ядрами в молекуле водорода $R_{H_2} = 0.75 \overset{0}{\text{Å}}$, сле-

довательно, на каждый атом приходится в среднем $0.38 \overset{0}{\text{Å}}$
 $(1 \overset{0}{\text{Å}} = 10^{-10} \text{ м})$.

Различные вещества обладают различными типами кристаллических решёток и элементарных ячеек. Наиболее распространена кубическая элементарная ячейка, структурные элементы в ней расположены по вершинам куба; гранецентрическая элементарная ячейка, в которой имеются ещё дополнительные структурные элементы в местах пересечения диагоналей боковых граней; объёмно-центрированная элементарная ячейка, в такой ячейке дополнительный структурный элемент находится в месте пересечения объёмных диагоналей.

Элементарные ячейки характеризуются шестью элементами: тремя углами между сходящимися рёбрами и тремя отрезками – рёбрами элементарной ячейки (рис.10). Если $a = b = c$ и $a = b = c = 90^\circ$, то имеем кубическую элементарную ячейку. Придавая a, b, c и a, b, c возможные значения, можно получить разные элементарные ячейки [Рис.10, Табл.5, Прил.5]

Табл. 5

Название сингоний	Соотношение ребер	Углы между ребрами
1. Триклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
2. Моноклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta = \gamma = 90^\circ$
3. Ромбическая	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
4. Гексагональная	$a \neq b \neq c$	$\alpha = 120^\circ \quad \beta = \gamma = 90^\circ$
5. Ромбоэдрическая	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
6. Тетрагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
7. Кубическая	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

В сложных соединениях отдельные химические элементы или их группы могут образовывать в кристаллической решётке дополнительное упорядоченное расположение. В этом случае говорят о подрешётках кристаллической решётки. Например, в кристалле *NaCl* имеется две подрешётки; подрешётка ионов натрия и подрешётка ионов хлора, которые вдвинуты одна на другую.

Если один какой-нибудь узел пространственной решётки, в котором находится структурный элемент тела, принять за начало координатной системы, то положение всех остальных структурных элементов будет определено заданием их координат. В этом смысле также понимают правильность ближнего и дальнего порядка в кристаллическом теле. Положение любого узла кристаллической решётки можно определить тремя координатами: am, bn, ck , где a, b, c - длина рёбер элементарной ячейки.

Если длину в соответствующих направлениях измерять в единицах a, b, c , то положение узла определится заданием целых чисел m, n, k . Символически индексы узла записываются так: $[[m, n, k]]$.

Очень важно определить в кристаллической решётке или элементарной ячейке направление, которое имеет линия, проходящая через начало координат и данный узел. Символически направление линий за-

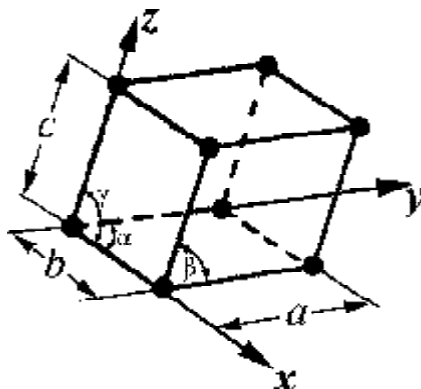


Рис. 10.

писывается так: $[m, n, k]$, где m, n, k – есть индексы первого узла, через который проходит линия данного направления (m, n, k – индексы Вейсса, для эквивалентных направлений используется символика $\langle m, n, k \rangle$).

Положение плоскости, проходящей через какой-нибудь узел решётки, определяется отрезками, которые она отсекает на осях координат A, B, C . Обычно в качестве индексов плоскости берут целые числа h, f, l , которые относятся между собой также, как относятся между со-

бой величины $\frac{1}{A} : \frac{1}{B} : \frac{1}{C}$. Символически индексы плоскости записы-

ваются так: (h, f, l) (h, f, l – индексы Миллера). Для эквивалентных плоскостей используется символика $\{h, f, l\}$. *

Дополнение: Квазикристаллы.

В 1984 году был обнаружен сплав алюминия с

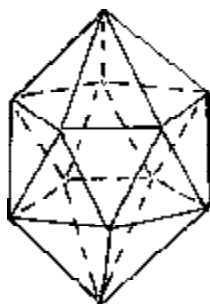


Рис.11.

марганцем $Al_{0,86}Mn_{0,14}$, образец которого, рассеивая пучок электронов, давал на фотопластинке ярко выраженную дифракционную картину с симметрией 5-го порядка в расположении дифракционных максимумов (симметрия икосаэдра – многогранника, имеющего 20 граней, каждая из которых представляет собой равносторонний треугольник, 12 вершин и 30 рёбер (см. рис.11); икосаэдры нельзя упаковать так, чтобы они плотно, без зазоров, заполняли

всё пространство, поэтому они не могут служить ячейками кристаллов).

Наличие резких дифракционных максимумов свидетельствует о наличии в структуре дальнего порядка в расположении атомов, характерного для кристаллов. Однако симметрия 5-го порядка невозможна, именно поэтому обнаруженное вещество (и обнаруженные впоследствии) получили название квазикристаллов. У других квазикристаллов были установлены оси симметрии 7, 8, 10, 12 и т.д. порядков, запрещённые для кристаллов.

Поэтому ныне под квазикристаллами принято понимать твёрдые металлические сплавы с дальним порядком, дифракционные пики которых обладают некристаллографической симметрией.

* Дополнительный материал помещён в Прил.4.

Открытие квазикристаллической фазы в системе Al – Cu – Li и других показало, что квазикристаллы могут быть устойчивыми вплоть до температуры плавления и расти практически при равновесных условиях, как и обычные кристаллы.

Физические свойства квазикристаллов отличаются от свойств других металлических систем. Квазикристаллы не изоляторы и не полупроводники, но в отличие от металлов их сопротивление при низких температурах аномально велико.

С другой стороны, электроны дают линейный вклад в зависимости от температуры вклад в теплоёмкость, он меньше, чем у металлов (у диэлектриков подобного вклада в теплоёмкость нет), но указывает на наличие свободных носителей заряда (как в металлах) .

Практически все квазикристаллы – диамагнетики, исключение составляют сплавы с марганцем, являющиеся парамагнетиками.

В настоящее время открыто более 200 квазикристаллов. Эти объекты пока не нашли практического применения, природа квазикристаллов – ещё неразрешённая задача.

§ 3. Типы связи структурных элементов кристаллической решётки

Различают пять типов взаимодействий структурных элементов кристаллической решётки, с помощью которых образуется всё великое многообразие твёрдых тел.

1. Ван- дер-Ваальсова связь. Она присутствует во всех кристаллических решётках, хотя не во всех случаях является преобладающей. При помощи этой связи взаимодействуют атомы инертных элементов, эта связь проявляется при образовании твёрдого водорода. Различают три части этой связи.

а) У атома водорода или инертного элемента нет электрического момента, т. к. электронная оболочка обладает сферической симметрией. Однако, в каждый момент времени электрон имеет отличный от

нуля электрический момент $\vec{p} = -e \vec{r}$, где $\vec{r}$ - радиус-вектор электрона относительно ядра. При сближении двух атомов они вступают во взаимодействие. Это проявляется тем, что электроны изменяют характер своего движения, они начинают двигаться согласованно, синхрон-

но. Атомы превращаются в диполи (диполь – совокупность двух равных, но разноимённых зарядов, находящихся близко друг от друга; произведение заряда диполя на расстояние между зарядами называется электрическим моментом диполя). Этот тип связи имеет чисто квантовое происхождение. Возникающие силы взаимодействия называются дисперсионными силами, а энергия – дисперсионной энергией взаимодействия (см. Прил.6).

б) Ориентационная часть связи Ван-дер-Ваальса. Если атомы уже обладают отличным от нуля электрическим моментом, то дипольное взаимодействие атомов создаёт силы сцепления. В отличие от предыдущего случая ориентационные силы ослабевают при повышении температуры из-за разориентирующего действия теплового движения.

в) Индукционная часть связи Ван-дер-Ваальса. Если атомы не обладают постоянным электрическим моментом, но легко поляризуются, то при их сближении возникают индукционные электрические моменты, взаимодействие которых порождает силы притяжения. Такой случай встречается в решётке NaCl, где структурные частицы Cl- легко поляризуются. Все три части взаимодействия Ван-дер-Ваальса имеют один и тот же закон убывания с увеличением расстояния:

$$F \sim \frac{1}{R^7}.$$

Первая и третья части Ван-дер-Ваальсова взаимодействия не зависят от температуры. В силу быстрого убывания Ван-дер-Ваальсовых сил, взаимодействие структурных частиц решётки в этом случае очень слабо. Поэтому твёрдые тела, в которых основными силами взаимодействия между частицами являются силы Ван-дер-Ваальса, мягки, слоисты, имеют низкую температуру плавления (нафталин).

2. Ионная связь. Этот тип связи возникает между такими структурными элементами решётки, которые диаметрально противоположны по своим физическим и химическим свойствам. Например, щелочные металлы и галогены образуют кристаллическую решётку, основной связью в которой являются силы ионного происхождения. Один элемент такой решётки должен легко отдавать валентные электроны, другой должен иметь большое химическое сродство к электрону, он принимает электроны в свою оболочку, достраивая её до оболочки инертного элемента. Образовавшиеся ионы взаимодействуют согласно закону Кулона. Ионная связь в сотни раз превышает силы Ван-дер-Ваальса. Так как электронные оболочки ионов совпадают с оболочка-

ми инертных элементов, то ионы слабо взаимодействуют с видимым светом, кристаллы с ионной связью прозрачны для видимого света. Каждая элементарная ячейка в ионной решётке окружена подобными же ячейками, поэтому невозможно однозначно указать, от какого атома металла к какому атому галоида происходит переход валентного электрона. В случае ионной связи невозможно говорить о молекуле ионного соединения в обычном смысле этого слова. Фактически весь кристалл является единой большой молекулой.

3. Атомная связь. Атомная или валентная связь также имеет квантовое происхождение. Она обладает направленностью и насыщением. Только такой связью можно объяснить существование соединений типа H_2 , O_2 , N_2 и т.д., а также атомных кристаллов типа алмаза, германия.

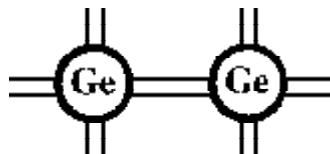


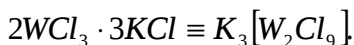
Рис. 12.

При сближении структурных частиц происходит обобществление валентных электронов. Два атома осуществляют валентную связь, превращая два валентных электрона в общие электроны. Именно благодаря этому связь имеет направленный характер: от атома к атому (рис.12). При образовании элементарной ячейки во взаимодействие вступают столько близлежащих атомов, сколько необходимо благодаря коллективизации электронов, чтобы превратить валентную электронную оболочку атома в оболочку инертного элемента. Координационное число в случае валентной связи, как правило, определяется разностью $8-N$, где N - валентность структурного элемента. Например, германий – 4-х валентный, его координационное число =4; мышьяк находится в 5 группе таблицы Менделеева, имеет координационное число 3; селен - 2 и т.д. Четыре атома германия образуют четыре направленные валентные связи (рис.12). Таким образом эта связь обладает свойством насыщения, каждый атом может взаимодействовать лишь с определённым числом окружающих атомов. Атомная связь несколько сильнее ионной связи, поэтому валентные кристаллические решётки являются очень устойчивыми, кристаллы очень тверды (алмаз), имеют высокую температуру плавления. Изобразим графически образование валентной связи при помощи изменения конфигурации электронного облака (рис.13). Для изолированных атомов изолированные облака распределены как показано на рис.13а. Наибольшую плотность электронное облако имеет вблизи ядра. После образования валентной связи оно принимает вид рис.13б (сплош-

ная линия). Наличие электронного облака между ядрами создаёт условия для осуществления притяжения ядер атомов. Электронное облако компенсирует электростатическое отталкивание положительно заряженных ядер.

Рассмотрим более сложный вариант возникновения ковалентной связи, так называемую донорно-акцепторную связь: $D: + TA = D:A$, где D: - атом (донор), отдающий сразу два электрона (:), спины которых антипараллельны; TA

- атом (акцептор), принимающий эту пару электронов. Трихлорид вольфрама с хлоридом калия образует комплекс



Из структуры кластера (аниона $[W_2Cl_9]^-$) видно, что каждый атом вольфрама со степенью окисления W^{7+} характеризуется девятью ковалентными связями, из которых три образованы по обменному механизму, а шесть валентных связей с шестью атомами хлора - по донорно-акцепторному способу.

4. Металлическая связь. При наличии так называемой металлической связи происходит обобществление валентных электронов не парой атомов, а всеми атомами кристалла. Кристалл металла можно рассматривать в виде совокупности положительно заряженных ионов, расположенных по узлам кристаллической решётки, внутри которой движется отрицательно заряженный электронный газ. Металлическая связь по силе равна валентной связи, поэтому металлы тверды, тугоплавки. Так как валентные электроны свободны, то они активно взаимодействуют с электромагнитным излучением, поглощая его. Свободные валентные электроны создают большую электропроводность металлов. На основании рентгеноструктурного анализа можно представить следующую примерную картину распределения электронного облака в металлах (рис.13б (пунктирная линия)).

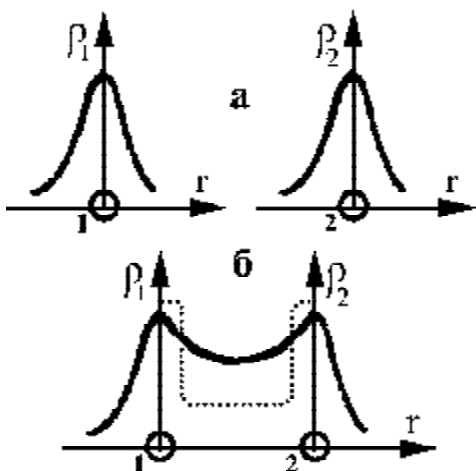


Рис. 13.

Из рисунка видно, что в основном свободные валентные электроны находятся в междуузельном пространстве, где плотность электронного облака почти постоянна.

Во всех кристаллических решётках структурные частицы взаимодействуют с помощью рассмотренных выше четырёх типов связи. Обычно один из типов взаимодействия является преобладающим. Однако всегда присутствуют другие виды связи, их вклад может быть немалым. На примере кристаллической решётки графита можно убедиться в этом.

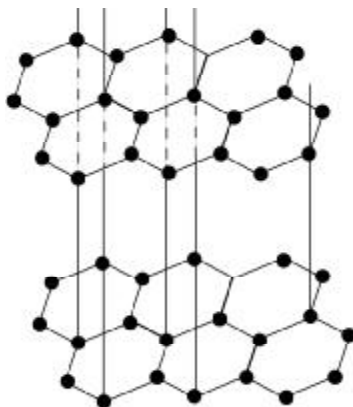


Рис. 14.

Подобно атому углерода в алмазе, атом углерода в графите имеет также четыре ближайших соседа, три из них расположены в одной плоскости с данным, а четвёртый находится в соседней параллельной атомной плоскости (рис.14). Из четырёх валентных электронов три участвуют в атомной связи в данной плоскости, четвёртый обладает большей свободой, так как связь его с четвёртым координационным атомом, который находится в соседней атомной плоскости, слаба. Этот электрон способен перемещаться вдоль атомной плоскости и осуществлять тем самым металлическую связь. Именно поэтому графит является хорошим проводником электрического тока. Атомные плоскости графита взаимодействуют при помощи Ван-дер-Ваальсовой связи, она слаба, в силу чего графит легко расслаивается, он мягок, чешуйчат. Вместе с тем, из-за сильной валентной и металлической связей графит имеет высокую температуру плавления – 3850°C.

5. Водородная связь.

Этот тип связи не является самостоятельным. Он, в основном, носит характер взаимодействия электрических зарядов. Однако эта связь не ионного и не Ван-дер-Ваальсова характера, не является она и ковалентной. Такая сложность толкования водородной связи определяется тем, что образование её обусловлено не только «отходом» электрона атома водорода от своего ядра к соседнему атому (как, например, в молекуле воды H_2O), но и тем, что «оголённый» протон сам проявляет свои электрические «способности», имея положительный электрический заряд (см.рис.15). Всё это и создаёт ту связь, которую принято называть водородной. Из всех видов связей водородная связь са-

мая слабая. Именно этому виду связи обязаны свойства воды: её температуры плавления и кипения, её большая диэлектрическая проницаемость и т. д.

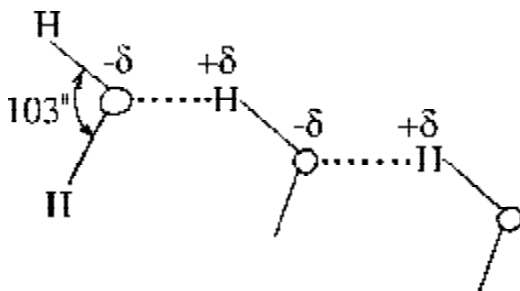


Рис.15.

§ 4. Графическое изображение сил и энергий взаимодействия между частицами вещества

В предыдущем параграфе мы выяснили, что в твёрдом теле между структурными частицами (атомами, молекулами и ионами) возможны пять типов взаимодействий, осуществляющих притяжение частиц друг к другу. Но почему же частицы тела не сближаются вплотную? Что препятствует этому? Объясняется это тем, что наряду с силами притяжения между частицами тела **одновременно** действуют и силы отталкивания, обусловленные, в основном, электрическим взаимодействием электронных оболочек сближающихся частиц. На определённом расстоянии между взаимодействующими частицами, характерном для каждого типа взаимодействия, силы отталкивания уравнивают силы притяжения. Это расстояние является характеристикой кристаллической решётки, построенной из данных частиц, взаимодействующих по данному типу связи и называется постоянной кристаллической решётки. Изобразим графически взаимодействие двух соседних структурных частиц решётки (рис.16).

Силы притяжения и силы отталкивания по разному изменяются с расстоянием. Условно будем считать силы притяжения отрицательными, тогда силы отталкивания будут положительными силами. Результирующая сила взаимодействия получается алгебраическим сложением этих составляющих сил.

На расстоянии, меньшем постоянной решётки преобладают силы отталкивания, на большем расстоянии – силы притяжения. В пределе, когда расстояние между частицами увеличивается до бесконечности

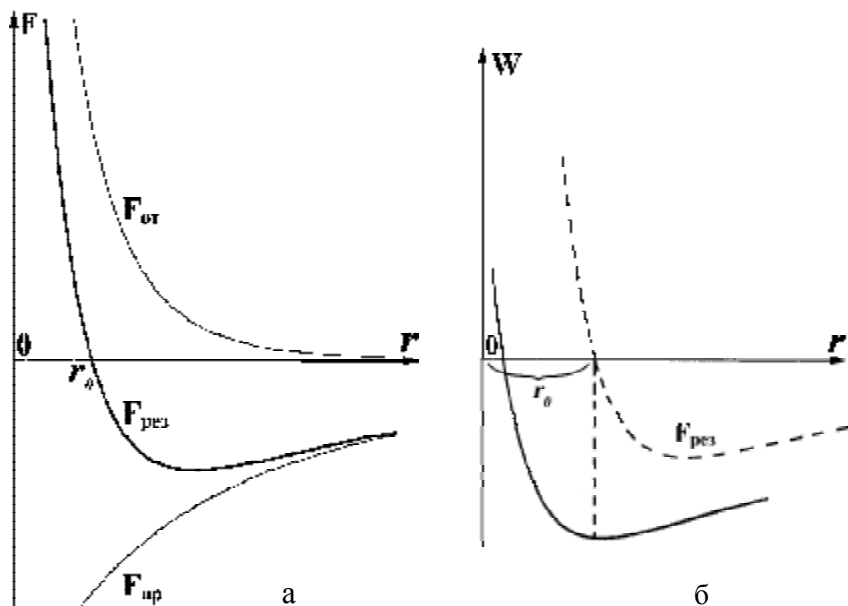


Рис.16.

(практически, до нескольких постоянных решётки), результирующая сила взаимодействия асимптотически стремится к нулевому значению. На основании графика результирующей силы (рис.16а) можно построить качественную кривую изменения энергии взаимодействующих структурных частиц решётки. Наименьшей энергией они будут обладать в состоянии равновесия, когда расстояние между ними равно постоянной кристаллической решётки r_0 . На больших или меньших рас-

стояниях, чем r_0 , система из двух взаимодействующих частиц будет находиться в менее устойчивом состоянии, а следовательно она будет обладать большей энергией. Учитывая, что на бесконечно большом расстоянии энергия частиц равна нулю, мы получаем такой ход кривой энергии, какой изображён на рис. 16б: энергия имеет минимум, причём ход кривой несимметричен относительно равновесного положения. Это оказывается чрезвычайно важным обстоятельством, так как позволяет понять многие свойства твёрдых тел.

§ 5. Качественное объяснение линейного расширения твёрдого тела

Для объяснения линейного расширения твёрдого тела воспользуемся графиком энергии взаимодействия двух структурных частиц твёрдого тела (рис.17). Учтём несимметричный ход этой кривой вблизи минимума, так называемого «дна» потенциальной кривой или потенциальной «ямы». При абсолютном нуле температуры вторая частица должна находиться в точке A (мы пренебрегаем нулевыми квантовыми колебаниями) на расстоянии OA от первой частицы.

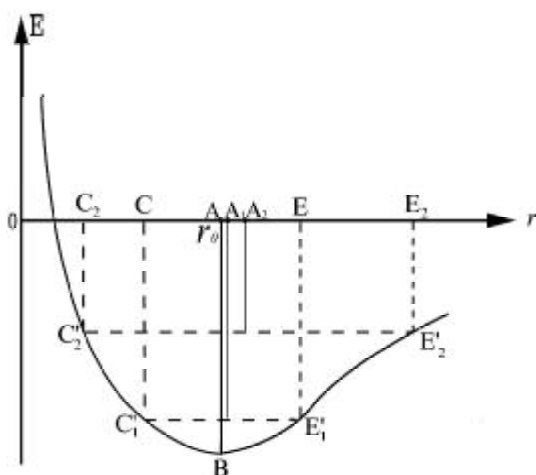


Рис.17.

При сообщении твёрдому телу некоторого количества энергии увеличивается внутренняя энергия структурных частиц. Обладая большей энергией по сравнению с её равновесным значением, частицы могут совершить работу по преодолению сил притяжения и разойдутся на расстояние, большее чем r_0 . В результате притяжения частицы останутся, начнут сближаться и, пройдя по инерции положение равновесия, они окажутся на таком расстоянии друг от друга, на котором силы отталкивания смогут остановить частицы и повернуть их движение в обратную сторону. При температуре выше 0К структурные частицы решётки находятся в постоянном колебательном движении относительно друг друга. Если бы колебание носило гармонический характер и кривая потенциальной энергии была симметрична относительно линии AB , то никакого линейного расширения кристаллическая решётка не испытывала бы. Действительно, при температуре $T_1 \neq 0K$ вторая частица будет колебаться вблизи первой частицы, перемещаясь в направлении оси r так, что её крайние состояния на потенциальной кривой изобразятся точками C и E . При температуре $T=0K$ вторая частица находилась в точке A , что соответствовало точке B на потенциальной

кривой. При температуре $T_1 \neq 0\text{K}$ вторая частица будет колебаться около нового среднего положения – точки A_1 (середина отрезка CE). При температуре $T_2 > T_1$ крайние состояния второй частицы на потенциальной кривой изобразятся точками C_2 и E_2 . Точка A_2 – это середина отрезка C_2E_2 , в пределах которого будет колебаться вторая частица. При нагревании среднее расстояние между частицами OA , OA_1 , OA_2 увеличивается. Этим объясняется обычное линейное расширение твёрдого тела. Однако известно, что ряд веществ (в том числе чугун) ведут себя аномально: вместо расширения при нагревании сжимаются. Зная структуру твёрдого тела, мы можем объяснить это явление перестройкой кристаллической решётки, увеличением плотности упаковки. В результате конкуренции обычного процесса расширения и сжатия при увеличении плотности упаковки, может оказаться преобладающим второй процесс. И тело при нагревании будет не расширяться, а сжиматься. Подобно же объясняется особенность расширения воды при нагревании от 0°C до 4°C . Образовавшаяся при таянии вода сохраняет ещё рыхлую упаковку, присущую льду. При нагревании до 4°C плотность упаковки молекул воды увеличивается и это оказывается преобладающим фактором в поведении воды при нагревании от 0°C до 4°C .

§6. Количественное объяснение линейного расширения твёрдого тела

Учитывая негармонический характер движения частиц в решётке, составим с точностью до членов второго порядка малости выражение для результирующей силы взаимодействия этих частиц:

$F = -bx + bx^2$. Коэффициент b не равен нулю, иначе получилась бы обычная гармоническая сила $F = -bx$, но, как было показано в Гл.2 § 5, при таком законе изменения силы решётка не расширялась бы при нагревании. В формуле под x мы понимаем расстояние между взаимодействующими частицами. В состоянии равновесия средняя результирующая сила равна 0, т.е. $\bar{F}_{cp} = -b \bar{x} + b \bar{x}^2$, откуда

$$\bar{x} = \frac{b \bar{x}^2}{b}. \quad (2.6.1)$$

Потенциальная энергия взаимодействия частиц также с точностью до членов второго порядка малости представится формулой:

$$W = \frac{bx^2}{2}; \text{ усредняя её, получим:}$$

$$\bar{W} = \frac{b \bar{x}^2}{2}. \quad (2.6.2)$$

Воспользуемся теоремой о равномерном распределении энергии по степеням свободы (подробнее об этой теореме см. в Гл.2 §11) . Мы рассматриваем одномерное движение, т.е. у нас одна степень свободы. Поэтому на основании указанной теоремы

$$\bar{W} = \frac{1}{2} k_B T, \quad (2.6.3)$$

где k_B - постоянная Больцмана. Приравняем правые части равенств (2.6.2) и (2.6.3) :

$$\frac{b \bar{x}^2}{2} = \frac{1}{2} k_B T,$$

откуда

$$\bar{x}^2 = \frac{k_B T}{b}. \quad (2.6.4)$$

Подставим выражение (2.6.4) в формулу (2.6.1). Получаем, что

$$\bar{x} = \frac{b}{b} \frac{k_B T}{b} = \frac{bk_B T}{b^2}. \quad (2.6.5)$$

Из формулы видно, что среднее расстояние между взаимодействующими частицами кристаллической решётки линейно растёт с ростом температуры.

Мы получили закон линейного расширения твёрдых тел: величину коэффициента линейного расширения определим по общему правилу:

$$a = \frac{\bar{x}}{r_0 T} = \frac{bk_B}{r_0 b^2}.$$

В нашем приближении коэффициент линейного расширения оказывается постоянной величиной.

§ 7. Расчёт энергии связи в кристаллической решётке

Рассмотрим кристаллическую решётку алюминия. Опытным путём определено, что для полного разрушения кристалла Al , взятого в количестве одного кило-моля требуется энергии $29.4 \cdot 10^7 \frac{Дж}{кмоль}$.

Элементарная ячейка алюминия является гранецентрированной ячейкой. Это означает, что каждый ион Al окружён 12-ю ближайшими соседями. Если энергию W разделим на число ионов в 1к-моле, то узнаем энергию, приходящую на один ион решётки.

$$W_1 = \frac{W}{N} \approx 5 \cdot 10^{-19} \frac{Дж}{ион}.$$

Эта энергия возникает благодаря взаимодействию иона с окружающими его ближайшими соседями. Подсчитаем энергию, приходя-

щую на одну связь. Для этого разделим W_1 на число связей: $W_{1/св} = \frac{W_1}{12}$.

Если учесть, что каждый ближайший из 12 ионов даёт свой вклад в эту энергию (мы учитываем парные взаимодействия), то нужно последнее выражение умножить на 2. Тогда полная энергия, приходящая на одну связь будет равна

$$W_{1св} = \frac{W_1}{6} \approx 0.83 \cdot 10^{-19} \frac{Дж}{ион \cdot связь}.$$

Взаимодействие между атомами (ионами) простирается на расстоянии порядка постоянной кристаллической решётки $l \sim 10^{-10}$ м. Можно считать, что силы сцепления производят работу на этом пути, возникает энергия взаимодействия, энергия связи: $W_{1св} = F_{св} \cdot l$. Откуда

$$\text{сила связи } F_{св} = \frac{W_{1св}}{l} = 0.83 \cdot 10^{-9} \frac{Н}{ион \cdot связь}.$$

Энергия связи (и соответственно, сила связи) является одной из основных характеристик решётки. Она определяет термохимические условия образования кристаллов, устойчивость решётки и связана со многими её свойствами.

§ 8. Расчёт прочности металла

Воспользуемся полученными в Гл.2 §7 результатами для подсчёта прочности металла. Разрыв металла означает разрыв связей между ионами. При этом между ними образуются две новые поверхности кристалла. Поэтому сначала подсчитаем поверхностную энергию и коэффициент поверхностного натяжения кристалла. Как в жидкости, поверхностные ионы твёрдого тела также находятся в особых условиях. Можно провести все рассуждения, которые проводятся при рассмотрении поверхностной плёнки жидкости. Как и для жидкости, для характеристики состояния поверхности твёрдого тела можно ввести величины: энергию поверхности и коэффициент поверхностного натяжения. Для их подсчёта нужно знать силу, приходящую на одну связь и число связей, выходящих на 1 м² поверхности. Определим объём 1 к-моля вещества в твёрдом состоянии (для алюминия):

$$V_{\text{моль}}^{\text{Al}} = \frac{m}{r} = \frac{27 \frac{\text{кг}}{\text{моль}}}{2700 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}} = 0.01 \frac{\text{м}^3}{\text{к} \cdot \text{моль}}.$$

Если разделить полученное выражение на число ионов в к-моле, то получим объём одного иона:

$$n = \frac{V}{N_0} = 0.16 \cdot 10^{-28} \frac{\text{м}^3}{\text{ион}}.$$

Для упрощения последующих расчётов предположим, что ион имеет форму куба. Определим ребро такого кубика:

$$a = \sqrt[3]{n} = 2.5 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

Тогда площадь одной грани:

$$S = a^2 \approx 6 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2.$$

Определим число ионов, приходящихся на 1м^2 поверхности кристалла:

$$N_{1\text{м}^2} = \frac{1\text{м}^2}{6 \cdot 10^{-20} \text{м}^2} = 1.7 \cdot 10^{19} (\text{ионов}) .$$

В среднем у каждого поверхностного атома алюминия будут некомпенсированы только три связи. Таким образом всего некомпенсированных связей, выходящих на 1м^2 , будет:

$$N = 3N_{1\text{м}^2} = 5 \cdot 10^{19} (\text{связей}) .$$

На каждую связь приходится энергии:

$$W_{1\text{св}} = 0.83 \cdot 10^{-19} \frac{\text{Дж}}{\text{ион} \cdot \text{связь}} .$$

На все некомпенсированные связи придётся:

$$W_{\text{неск}} = W_{1\text{св}} \cdot N = 4.1 \text{Дж} .$$

При образовании поверхности нужно учесть, что образуется две поверхности у двух отделившихся друг от друга частей кристалла. Поэтому полную энергию некомпенсированных связей, которая как раз и будет энергией поверхностного натяжения, можно выразить через коэффициент поверхностного натяжения $W_{\text{пов}} = a \cdot 2S$. Это равенство позволяет нам рассчитать коэффициент поверхностного натяжения для алюминия

$$a = \frac{W_{\text{пов}}}{2S} = \frac{4.1 \text{Дж}}{2 \cdot 1\text{м}^2} \approx 2 \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} .$$

Теперь подсчитаем модуль Юнга. Для этого предположим, что вплоть до разрыва наше тело подчинялось закону Гука. Силы связи действуют на расстоянии постоянной решётки. Поэтому для разрыва тела необходимо совершить работу по преодолению сил сцепления на расстоянии, равном постоянной решётки. С одной стороны работа равна $F \cdot l$. С другой стороны, благодаря разрыву образуются две новые поверхности и затраченная работа пойдёт на создание этих поверхностей, они будут обладать поверхностной энергией, величина

которой равна $a \cdot 2S$. Откуда $F \cdot l = 2aS$ или $F = \frac{2aS}{l}$. По определению, предел прочности S равен:

$$S = \frac{F}{S}.$$

Подсчитаем его значение:

$$S = \frac{2aS}{lS} = \frac{2a}{l} = \frac{2 \cdot 2 \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}}{10^{-10} \text{ м}} = 4 \cdot 10^{10} \frac{\text{Н}}{\text{м}^2}.$$

Воспользуемся формулой, справедливой в пределах упругости:

$$S = E \frac{\Delta x}{x}.$$

Из неё можно выразить и рассчитать модуль Юнга:

$$E = \frac{Sx}{\Delta x} \approx 8 \cdot 10^{10} \frac{\text{Н}}{\text{м}^2},$$

где $x = a = 2.5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $\Delta x = \frac{a}{2} = 1.2 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Экспериментальное

же значение модуля Юнга для алюминия $7 \cdot 10^{10} \frac{\text{Н}}{\text{м}^2}$.

Как видно из приведённых расчётов, даже грубый подход к свойствам кристаллической решётки даёт очень хорошее совпадение с экспериментальными данными. Это говорит о правильности наших представлений относительно строения кристаллической решётки и сил взаимодействия между её структурными частицами.

§ 9. Динамика частиц кристаллической решётки

Микроскопическая теория рассматривает свойства физических систем, состоящих из большого числа структурных частиц. Согласно положениям молекулярно-кинетической теории, структурные частицы вещества совершают непрерывные тепловые движения, которые по квантово-механическим представлениям не исчезают и при приближении температуры тела к абсолютному нулю Кельвина. При решении ряда задач физики твёрдого тела делается важное, но оправдываемое экспериментально предположение, что атомы или ионы совершают тепловые движения независимо от движения свободных электронов, образующих в твёрдых телах «электронный газ». Такое приближение в теории называется адиабатическим. В этом приближении можно объяснить такие явления, как тепловое расширение твёрдых тел (см. Гл.2, §6), их теплоёмкость, теплопроводность и ряд других важных свойств кристаллов.

В динамике кристаллической решётки в гармоническом приближении смещения атомов (молекул, ионов) из их положения равновесия считаются малым по сравнению с постоянной решётки.

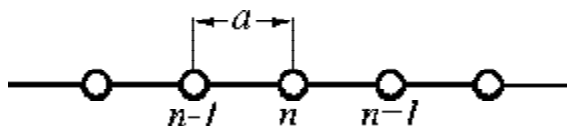


Рис. 18.

Мы получим основные результаты динамики кристаллической решётки, рассматривая её упрощённый вариант – одномерную решётку (рис.18), содержащую тождественные частицы массы m , расположенных вдоль прямой линии на расстоянии a друг от друга (в состоянии равновесия). За начало отсчёта энергии примем энергию в состоянии равновесия и условно припишем этой энергии нулевое значение (задача решается в классическом приближении).

Пусть U_n - смещение n -го атома из его положения равновесия. Будем учитывать взаимодействие лишь ближайших соседей. Тогда равнодействующая сила, которую испытывает n -й атом, равна:

$$F_n = -b(U_n - U_{n+1}) - b(U_n - U_{n-1}), \quad (2.9.1)$$

где b - силовая постоянная, постоянная квазиупругой силы.

Классическое уравнение движения n -го атома запишется в виде:

$$m\ddot{U}_n = F_n = b(U_{n+1} + U_{n-1} - 2U_n). \quad (2.9.2)$$

По внешнему виду уравнение (2.9.2) напоминает уравнение плоской волны. Поэтому будем искать его решение в виде:

$$U_n = A \cdot \exp[i(\omega t + qna)], \quad (2.9.3)$$

где q - волновое число, a - постоянная линейной цепочки, n - целое положительное число, произведение na играет роль расстояния в плоской волне и учитывает дискретность в расположении атомов. Комплексная форма решения выбрана для математического удобства, в конечном результате мнимость будет отсутствовать.

Если составить $\ddot{U}_n = -\omega^2 U_n$ и учесть, что

$$U_{n+1} = A \cdot \exp[i\{\omega \cdot t + q(n+1)a\}] = U_n e^{iqa}$$

$$\text{и } U_{n-1} = U_n e^{-iqa},$$

то уравнение (2.9.2) запишется так:

$$-\omega^2 m U_n = b U_n (e^{iqa} + e^{-iqa} - 2),$$

или

$$\omega^2 = -\frac{b}{m} (e^{iqa} + e^{-iqa} - 2) = -\frac{b}{m} \left(e^{\frac{iqa}{2}} - e^{\frac{-iqa}{2}} \right)^2 = \frac{b}{m} 4 \sin^2 \frac{qa}{2},$$

$$\text{откуда } \omega = \pm \left(\frac{4b}{m} \right)^{1/2} \sin \frac{qa}{2}. \quad (2.9.4)$$

Подобную формулу, устанавливающую зависимость частоты колебаний от волнового числа q , в физике называют дисперсионной формулой. Её график (график дисперсионного закона) представлен на рис.19.

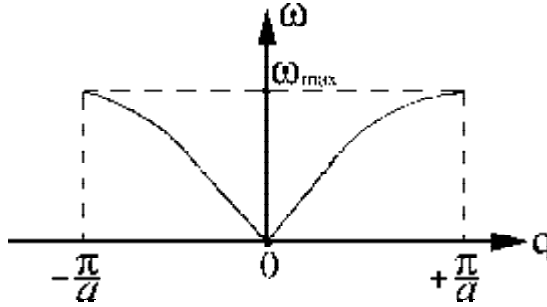


Рис.19 .

Как видно из формулы (2.9.4) максимальная частота волн, распространяющихся в рассматриваемой решётке, равна

$$\omega_{\max} = \sqrt{\frac{4b}{m}} . \quad (2.9.5)$$

Эта частота соответствует таким значениям $q_{\max}$, при которых множитель $\sin \frac{qa}{2}$ принимает значение 1, то есть

$$\frac{q_{\max} a}{2} = \pm \frac{p}{2} ,$$

откуда

$$q_{\max} = \pm \frac{p}{a} . \quad (2.9.6)$$

При получении интервала значений волнового числа (2.9.6) не была учтена периодичность тригонометрической функции синуса, так как новую информацию эта периодичность не даёт. Область значений

волнового числа $q \left(-\frac{p}{a} \div +\frac{p}{a} \right)$ называется первой зоной Бриллюэна.

Заметим, что при $\omega = \omega_{\max}$ решение (2.9.3) будет описывать не бегущую, а стоячую волну:

$$\operatorname{Re} U_n = A e^{i \omega t} \cdot \operatorname{Re} e^{i n p} = A e^{i \omega t} \cos n p.$$

В этом прослеживается аналогия с брегговским отражением рентгеновских лучей, когда выполняется условие Брегга-Вульфа.

Максимальной частоте $\omega_{\max}$ соответствует минимальная длина волны $l_{\min} = 2a$. В случае длинных волн (и малых волновых чисел) можно воспользоваться приближённым соотношением

$$\sin \frac{qa}{2} \approx \frac{qa}{2}$$

и условие дисперсии (2.9.4) принимает вид:

$$\omega \cong \sqrt{\frac{4b}{m}} \cdot \frac{qa}{2} = V_0 q, \quad (2.9.7)$$

где $V_0 = \sqrt{\frac{4b}{m}} \cdot \frac{a}{2} = \sqrt{\frac{ba^2}{m}}$ - скорость распространения упругих (звуковых, акустических) колебаний в рассматриваемой одномерной ре-

шётке $\left(\left[\sqrt{\frac{ba^2}{m}} \right] = \frac{m}{c} \right)$. В этом случае (в случае длинных волн) дисперсия отсутствует.

Таким образом, атомная структура вещества оказывает влияние на распространение упругих волн тогда, когда волновое число q сравнимо (близко) с $q_{\max}$.

Определим фазовую скорость распространения упругих волн в одномерной решётке, содержащей частицы одного сорта:

$$V_{cp} = \frac{\omega}{q} = \frac{V_0}{a/2} \sin \frac{qa}{2} = V_0 \frac{\sin \frac{qa}{2}}{\frac{qa}{2}}.$$

В реальных кристаллах $q_{\max} = \frac{\pi}{a} \approx 10^{10} \text{ м}^{-1}$, $V_0 \approx 3 \cdot 10^3 \text{ м/с}$, по-

этому $\omega_{\max} = V_0 \cdot q_{\max} = 3 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, что соответствует инфракрасной области частот и наблюдается в реальных кристаллах.

Математически более трудной является задача о динамике частиц одномерной решётки, содержащей частицы двух сортов (см.рис.20). Поэтому мы обсудим решение лишь качественно. В рассматриваемой решётке возможны колебания двух типов.

Одни колебания подобны тем, что рассмотрены выше: соседние атомы колеблются в одной фазе и при $q = 0$ $\omega = 0$. Такие колебания определяют распространение звуковых волн и поэтому называются акустическими колебаниями.

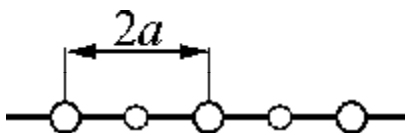


Рис.20.

Вместе с тем, в решётке возможны движения, когда соседние структурные частицы движутся в противофазе, то есть частицы колеблются относительно друг друга в противоположных направлениях. Если частицы обладают электрическими зарядами противоположного знака, то такому движению можно сопоставить электрический момент, величина которого изменяется во времени. Легко связать такое движение электрического диполя с переменным во времени моментом с излучением электромагнитных волн. Именно поэтому этот вид колебаний одномерной решётки, содержащей атомы двух сортов, называются оптическими колебаниями.

На рис.21 показаны дисперсионные кривые для акустических и оптических колебаний. Для последних максимальная частота достигается при $q = 0$ и уменьшается с увеличением волнового числа.

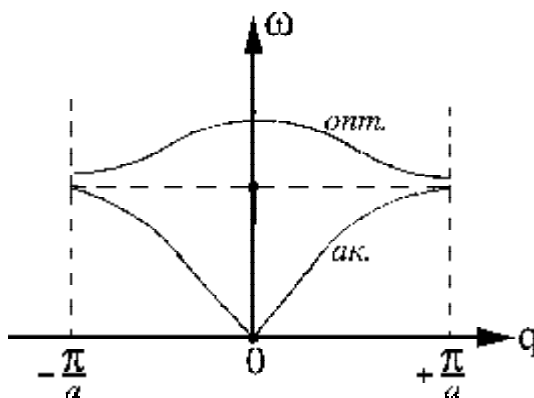


Рис.21.