

**Министерство образования
Республики Беларусь**

Учреждение образования
«Гомельский государственный университет
Имени Франциска Скорины»

**С.А. ХАХОМОВ, А.В. СЕМЧЕНКО,
Ю.В. НИКИТЮК**

**ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА
КУРС ЛЕКЦИЙ**

для студентов специальности
1 – 31 04 01 «Физика»

**Гомель
УО «ГГУ им. Ф. Скорины»**

2010

УДК 621.38 (075.8)

ББК 32.86 я73

Н 968

Рецензенты:

Бойко А. А, кандидат физико-математических наук, доцент, проректор по научной работе учреждения образования «Гомельский государственный технический университет им. П. О. Сухого»;
кафедра радиофизики и электроники учреждения образования «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины».

Рекомендовано научно-методическим советом учреждения образования «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины».

Хахомов, С. А.

Н968 Физика твердого тела. Курс лекций. / С. А. Хахомов, А. В. Семченко, Ю. В. Никитюк; М-во образования РБ, Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины. – Гомель: ГГУ им. Ф. Скорины, 2010. – 183 с.

Курс лекций предназначен для студентов 5-го курса специальности 1-31 04 02 «Физика», изучающим дисциплину «Физика твердого тела». Может быть использован для самостоятельного изучения.

Содержание

Лекция 1	Предмет и задачи физики твердого тела
Лекция 2	Строение твердых тел
Лекция 3	Электронная структура твердых тел.....
Лекция 4	Классификация кристаллов по типам сил связи.....
Лекция 5	Основы динамики кристаллической решетки
Лекция 6	Магнитные свойства твердых тел
Лекция 7	Сверхпроводимость. Сверхпроводящие свойства твердых тел
Лекция 8	Дефекты в кристаллах.....
Лекция 9	Теплоемкость.....
Лекция 10	Элементы теории упругости
Лекция 11	Механизмы разрушения твердых тел

Лекция 1

Предмет и задачи физики твердого тела

Предметом физики твердого тела является изучение состава твердых тел, их атомно-электронной структуры, установление зависимости между составом, структурой и различными физическими свойствами в первую очередь кристаллических материалов.

Физика твердого тела сводится, в сущности, к установлению связи между свойствами индивидуальных атомов и молекул и свойствами, обнаруживаемыми при объединении атомов или молекул в гигантские ассоциации в виде регулярно упорядоченных систем – кристаллов. Эти свойства можно объяснить, опираясь на простые физические модели твердых тел. Строение реальных кристаллов и аморфных тел значительно сложнее, но эффективность и полезность простых моделей трудно переоценить.

В задачу физики твердого тела входит также изучение вопросов образования и роста кристаллов (кристаллизация) и их разрушения под влиянием различных факторов (плавления, сублимации, растворения и т.д.). Процессы разрушения кристаллической решетки объединяются термином «декристаллизация».

Физика твердого тела – это наука о строении и свойствах твердых тел и происходящих в них явлениях.

В программу нашего курса в соответствии со стандартом входят следующие вопросы:

1. Предмет и задачи физики твердого тела;
2. Кристаллическая структура твердых тел;
3. Электронная структура твердых тел;
4. Природа межатомных взаимодействий в твердых телах;
5. Колебания атомов в твердых телах;
6. Магнитные свойства твердых тел;
7. Сверхпроводимость твердых тел;
8. Дефекты в кристаллах;
9. Элементы теории упругости;
10. Механизмы разрушения твердых тел.

1.1 История развития

Физика твердого тела как наука родилась в начале нашего века в связи с развитием атомной физики. Она занимается главным образом изучением кристаллических твердых тел и поведением электронов в этих телах. Сто лет назад кристаллы изучались только с точки зрения их внешней формы и симметричных связей между различными коэффициентами, описывающими физические свойства кристаллов. После открытия дифракции рентгеновских лучей и публикации серии простых и весьма успешных работ с расчетами и предсказаниями свойств кристаллических веществ началось фундаментальное изучение атомной структуры кристаллов.

Кристаллы многих минералов и драгоценных камней были известны и описаны еще несколько тысячелетий назад. Кристаллом называли вначале только лед, а затем и кварц, считавшийся окаменевшим льдом. В конце эпохи средневековья слово «кристалл» стало употребляться в более общем смысле.

Геометрически правильная внешняя форма кристаллов, образующихся в природных или лабораторных условиях, натолкнула ученых еще в семнадцатом веке на мысль, что кристаллы образуются посредством регулярного повторения в пространстве одного и того же структурного элемента, так сказать, кирпичика. При росте кристалла в идеальных условиях форма его в течение всего роста остается неизменной, как если бы к растущему кристаллу непрерывно присоединялись бы элементарные кирпичики. Сейчас мы знаем, что такими элементарными кирпичиками являются атомы или группы атомов. Кристаллы состоят из атомных рядов, периодически повторяющихся в пространстве и образующих кристаллическую решетку.

В восемнадцатом веке минералогами было сделано важное открытие. Оказалось, что индексы (найденные определенным способом, описанным ниже), определяющие положение в пространстве любой грани кристалла, по сути целые числа. Гаюи показал, что это можно объяснить расположением идентичных частичек в ряды, периодически повторяющиеся в пространстве. В 1824 г. Зибер из Фрайбурга предположил, что элементарные составляющие кристаллов («кирпичики», атомы) являются

маленькими сферами. Он предложил эмпирический закон межатомной силы с учетом как сил притяжения, так и сил отталкивания между атомами, что было необходимо для того, чтобы кристаллическая решетка была стабильным равновесным состоянием системы идентичных атомов.

Пожалуй, наиболее важной датой в истории физики твердого тела является 8 июня 1912 г. В этот день в Баварской Академии наук в Мюнхене слушался доклад «Интерференция рентгеновских лучей». В первой части доклада Лауэ выступил с изложением элементарной теории дифракции рентгеновских лучей на периодическом атомном ряду. Во второй части доклада Фридрих и Книппинг сообщили о первых экспериментальных наблюдениях дифракции рентгеновских лучей в кристаллах. Этой работой было показано, что рентгеновские лучи являются волнами, так как они способны дифрагировать. Работа неопровержимо доказала также, что кристаллы состоят из периодических рядов атомов. С этого дня началась та физика твердого тела, какой мы знаем ее сегодня. В годы, непосредственно следующие за 1912 годом, в физике твердого тела было сделано много важных пионерских работ. Первыми кристаллическими структурами, определенными У. Л. Брэггом в 1913 г. с помощью рентгеновского дифракционного анализа, были структуры кристаллов KCl, NaCl, KBr и KI.

Литература

Основная

1. Савельев И.В. Курс общей физики. Т. 3. Физика твердого тела: Учеб. пособие для вузов. – М.: Наука, 1982.- 432 с.
2. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела./ Пер. с англ.; Под ред. А. А. Гусева. – М.: Наука, 1978.-791 с.
3. Жданов Г.С. Физика твердого тела. Москва, Наука, 1962.

Дополнительная

1. Бушманов Б. Н., Хромов Ю. А. Физика твердого тела:

Учеб. пособие для вузов. – М.: Высш. школ, 1971.-224 с.

2. Сивухин Д.В. Общий курс физики, т. II. М., Наука, 1990.

3. Епифанов Г.И. Физика твердого тела: Учеб. пособие для втузов. – М.: Высш. школ, 1977.-288 с.

4. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твердого тела: Учеб. пособие для студ. спец. «Физика». – М.: Высш. школ, 1985.-384 с.

5. Жданов Г.С., Хунджуа Ф.Г., Лекции по физике твердого тела – М: Изд-во МГУ, 1988-231 с.

6. Давыдов А.С. Теория твердого тела.- М., Наука, 1976.-640 с.

Лекция 2

Строение твердых тел

- 2.1 Кристаллические и аморфные тела
- 2.2 Кристаллическая решетка
- 2.3 Образование плоскостей и направлений в кристалле
 - 2.3.1 Индексы Миллера
 - 2.3.2 Плотность упаковки
 - 2.3.3 Координационное число
- 2.4 Анизотропия кристаллов

2.1 Кристаллические и аморфные тела

Всякое жидкое вещество при охлаждении теряет свойство текучести и переходит в твердое состояние. Однако процесс перехода из жидкого состояния в твердое для разных веществ не одинаков. Известны два различных вида затвердевания.

1. Кристаллизация вещества. В этом случае в жидкости, охлажденной до определенной температуры, появляются мельчайшие кристаллики (области упорядоченно расположенных и прочно связанных между собою частиц (молекул, атомов или ионов)) — центры кристаллизации, которые при дальнейшем отводе тепла от вещества разрастаются за счет присоединения к ним частиц из жидкой фазы и охватывают весь объем вещества.

2. Затвердевание вследствие сравнительно быстрого повышения вязкости жидкости с понижением температуры. Известны две разновидности этого процесса затвердевания. У некоторых веществ (сургуч, воск, смола) кристаллизация совсем не наблюдается: они называются аморфными телами. Другие вещества, например, стекло, способны кристаллизоваться, но вязкость у них быстро возрастает с понижением температуры. Последнее затрудняет перемещение молекул, необходимое для формирования и роста кристаллов и, таким образом, вещество успевает затвердевать до наступления кристаллизации. Такие вещества называются стеклообразными. Процесс кристаллизации этих веществ очень медленно протекает в

твёрдом состоянии, причем легче при более высокой температуре. Известно, например, явление «расстекловывания» стекла. Оно обусловлено образованием внутри стекла мелких кристалликов, на границах которых происходит отражение и рассеяние света, вследствие чего стекло теряет прозрачность. Аналогичная картина наблюдается при «засахаривании» прозрачного сахарного «леденца».

Иногда одно и то же вещество, может затвердеть как в кристаллической, так и в аморфно-стеклообразной форме (стеклообразные тела тоже относятся к разряду аморфных тел, так как они не имеют кристаллической структуры).

Аморфные тела можно рассматривать как жидкости с очень высоким коэффициентом вязкости. Оказывается, что у аморфных тел можно наблюдать слабо выраженное свойство текучести. Если, например, наполнить воронку кусками воска или сургуча, то через некоторое время (разное для разных температур) куски аморфного тела будут постепенно расплываться, принимать форму воронки и «вытекать» из нее в виде стержня. Даже у стекла обнаружено свойство текучести. Измерения толщины оконных стекол в старых зданиях показали, что за несколько веков стекло успело стечь сверху вниз, так что нижняя часть стекла оказалась немного толще, чем верхняя.

Поэтому, строго говоря, твердыми телами следует называть только кристаллические тела. Аморфные же тела по некоторым свойствам и главным образом по строению больше подходят на жидкости: их можно рассматривать как сильно переохлаждённые жидкости, обладающие очень высокой вязкостью.

В чем же основное различие между кристаллическими и аморфными телами? Рассмотрим этот вопрос сначала с энергетической стороны. Если наблюдать процесс плавления и затвердевания кристаллических и аморфных тел, то можно заметить, что кристаллические тела имеют точку плавления, при которой вещество находится в устойчивом состоянии в обеих фазах — в твердой и в жидкой, аморфные же тела, постепенно размягчаясь при нагревании, не имеют определенной температуры, соответствующей переходу твердой фазы в жидкую.

Графически это изображено на рисунке 1. Участок ВС графика соответствует процессу плавления кристаллического тела. Количество тепла, получаемого нагреваемыми телами от нагревателя за единицу времени, можно приблизительно считать постоянным. Однако на участке ВС температура тела не изменяется, хотя тепло от нагревателя к нему по-прежнему подводится. Теплота расходуется на процесс плавления.

При температуре плавления молекулы твердого тела получают возможность оторваться от поверхности кристалла и перейти в жидкую фазу. Но при этом переходе они приобретают большую свободу движения: появляется возможность поступательного движения молекул внутри жидкой фазы. Значит, чтобы оторваться от поверхности кристалла и перейти в жидкое состояние, молекула должна получить определенное количество энергии. Таким образом, единица массы вещества, находящегося при температуре плавления, в жидкой фазе будет обладать более высокой внутренней энергией, чем единица массы того же вещества в кристаллической фазе при этой же температуре. Разность этих внутренних энергий будет равна удельной теплоте плавления.

Обратный процесс — кристаллизация — может происходить только в случае, если от системы «жидкая фаза — кристалл» отводится энергия, так как при кристаллизации выделяется такое же количество тепла, какое было поглощено при плавлении данного кристаллического тела.

На графике для аморфных тел нет горизонтального участка, а наблюдается лишь точка перегиба Е. Температуру, соответствующую этой точке, условно называют температурой размягчения аморфного тела. Вообще же у аморфных тел при повышении температуры размягчение происходит постепенно до состояния очень вязкой жидкости. При дальнейшем повышении температуры вязкость жидкости уменьшается. Удельная теплота плавления у аморфных тел отсутствует; подвод тепла сопровождается плавным повышением температуры, постепенным увеличением энергии теплового движения молекул, что соответствует увеличению текучести жидкости и уменьшению ее вязкости.

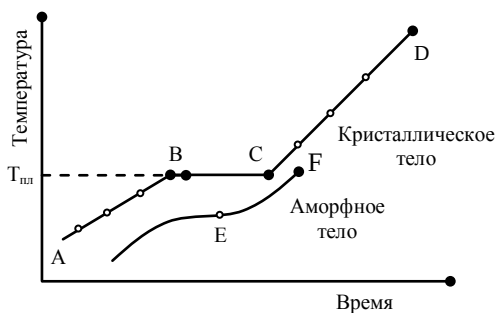


Рисунок 1 – Плавление твердых тел (кривая AD) и аморфных тел (кривая EF)

Ошибочным является представление, что переход вещества из жидкого состояния в твердое означает сближение молекул, которое сопровождается увеличением сил сцепления между ними, а это и создает «твердость» вещества. Дело в том, что некоторые вещества (вода, висмут, сурьма) при кристаллизации увеличиваются в объеме, следовательно, средние расстояния между соседними молекулами у этих веществ будут в твердой фазе больше, чем в жидкой, хотя, безусловно, в твердой фазе молекулы будут прочнее связаны между собой.

Исходя из этого можно утверждать, что решающим фактором в процессе отвердевания кристаллических тел является не уменьшение расстояния между соседними частицами, а ограничение свободы их теплового движения. Само же это ограничение обусловлено увеличением сил связи между частицами, которое возникает при упорядоченном расположении их в кристалле.

О том, что при кристаллизации происходит упорядоченное расположение молекул в кристалле, свидетельствует явление переохлаждения некоторых жидкостей.

У аморфных тел состояние переохлаждения не наблюдается. Это значит, что нельзя, охладив аморфное тело значительно ниже температуры размягчения, сохранить у него

достаточно низкую вязкость, соответствующую жидкому состоянию.

Таким образом, с энергетической стороны имеет место принципиальное различие между кристаллическими и аморфными телами, заключающееся в том, что процесс плавления и затвердевания кристаллических тел сопровождается определенным тепловым эффектом. У аморфных тел этого теплового эффекта нет.

Различие между аморфными и кристаллическими телами не ограничивается только особенностью перехода из жидкого состояния в твердое. Одной из основных особенностей кристаллических тел является анизотропия свойств. Поскольку анизотропия физических свойств кристаллов обусловлена особенностями их строения, рассмотрим сначала вопросы структуры кристаллов.

2.2 Кристаллическая решетка

При описании правильной внутренней структуры кристаллов обычно пользуются понятием кристаллической решетки.

Кристаллическая решетка представляет собой пространственную сетку, в узлах которой располагаются частицы (атомы, ионы или молекулы), образующие кристалл.

В основе кристаллической решетки лежит элементарная кристаллическая ячейка, представляющая собой параллелепипед минимального объема с характерным для данной решетки расположением атомов (рисунок 2). Если взять большое число одинаковых кристаллических ячеек и вплотную уложить их в определенном объеме, сохраняя параллельность ребер и граней, то мы будем иметь пример строения идеального монокристалла.

Формы кристаллов чрезвычайно разнообразны. Изучением их занимается наука кристаллография.

Важнейшим геометрическим свойством кристаллов, кристаллических решеток и их элементарных ячеек является симметрия (т.е. свойство совмещаться с собой) по отношению к определенным направлениям (осям) и плоскостям. Число возможных видов симметрии ограничено.

В кристаллах число элементов симметрии ограничено. В них, как в конечных фигурах, различаются следующие элементы симметрии: зеркальная плоскость симметрии, поворотная ось симметрии (простая и винтовая), центр симметрии или центр инверсии.

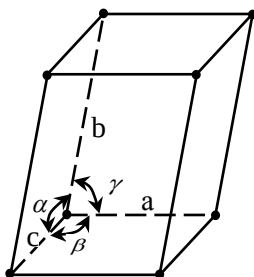


Рисунок 2 – Элементарная кристаллическая ячейка

Зеркальная плоскость симметрии соответствует простому отражению в плоскости, как в зеркале. Такая плоскость делит тело на две равные части, совпадающие друг с другом всеми своими точками при отражении в этой плоскости.

Простая поворотная ось симметрии – прямая линия, при повороте вокруг которой на долю окружности, равную $1/n$, где n – порядок оси, фигура совмещается сама с собой всеми своими точками.

Зеркально-поворотные оси сочетают одновременно действие поворота около оси на долю окружности $1/n$ и отражение в перпендикулярной ей плоскости.

Центр симметрии, или центр инверсии, – особая точка внутри фигуры, при отражении в которой фигура совмещается сама с собой, т.е. операция инверсии состоит в отражении фигуры в точке, фигура после отражения получается перевернутой и обращенной.

В кристаллах встречаются оси симметрии только пяти порядков: первого, второго, третьего, четвертого и шестого. Оси пятого порядка, седьмого и выше в кристаллах запрещены, так

как их существование несовместимо с представлениями о кристаллической решетке. Доказательство этого положения можно найти в любом учебнике по кристаллографии.

Все вышеуказанные элементы, преобразования, операции симметрии называются точечными операциями симметрии, так как они оставляют неизменной, по крайней мере одну точку фигуры.

Полную совокупность элементов симметрии, характеризующую симметрию объекта называют классом симметрии. Всего существуют 32 точечных класса (группы) симметрии.

В пространственной решетке к рассмотренным элементам симметрии – плоскость симметрии, ось симметрии, центр симметрии – добавляется новый элемент симметрии – трансляция $\mathbf{T} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}$, где n_1, n_2, n_3 – произвольные целые числа, $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ – векторы основных (примитивных) трансляций (рис. 3).

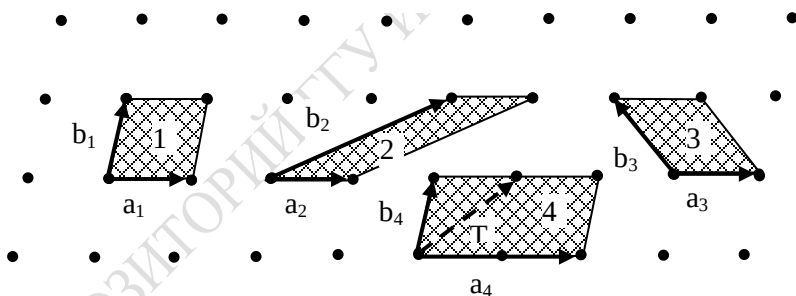


Рисунок 3 – Векторы трансляций двумерной кристаллической решетки

Все изображенные на рисунке пары векторов $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$ являются векторами трансляций решетки. Однако векторы $\mathbf{a}_4$ и $\mathbf{b}_4$ не являются примитивными векторами трансляций, поскольку вектор трансляции кристаллической решетки $\mathbf{T}$ нельзя выразить как $\mathbf{T} = n_1\mathbf{a}_4 + n_2\mathbf{b}_4$ где n_1 и n_2 — целые числа. Все остальные пары векторов $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$ можно выбрать в качестве векторов примитивных

трансляций. Параллелограммы 1, 2, 3 имеют равную площадь и любой из них можно выбрать в качестве плоской примитивной ячейки.

Трансляция действует не на какую-нибудь точку решетки, а на всю решетку в целом. При перемещении решетки на трансляцию в направлении вектора трансляции решетка совмещается сама с собой всеми своими точками. Всего существует 230 пространственных групп симметрии.

Французский кристаллограф О. Браве в 1848 г. положил начало геометрической теории структуры кристаллов и показал, что в зависимости от соотношения величины и взаимной ориентации ребер элементарной кристаллической ячейки может существовать 14 типов кристаллических решеток (они получили название решеток Браве).

Различают примитивные (простые), базоцентрированные, объемноцентрированные и гранецентрированные решетки Браве. Если узлы кристаллической решетки расположены только в вершинах параллелепипеда, представляющего собой элементарную ячейку, то такая решетка называется примитивной или простой, если, кроме того, имеются узлы в центре оснований параллелепипеда, то решетка называется базоцентрированной, если есть узел в месте пересечения пространственных диагоналей — решетка называется объемноцентрированной, а если имеются узлы в центре всех боковых граней — гранецентрированной.

В 1867 г. русский инженер и кристаллограф А. В. Гадолин показал, что может существовать 32 возможные комбинации элементов симметрии. Каждая из таких возможных комбинаций элементов симметрии называется классом симметрии. В 1881 г. выдающийся русский кристаллограф Е. С. Федоров исследовал все мыслимые пространственные расположения частиц кристалла, исходя из того, что плотное заполнение пространства кристаллическими ячейками возможно только при определенной форме ячеек, и установил, что внутри 32 классов симметрии может существовать 230 различных пространственных групп (т. е. 230 типов геометрического расположения атомов в кристаллах).

Несколько позже Е.С. Федорова к таким же результатам пришел немецкий математик А. Шенфлис.

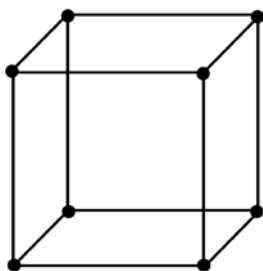
По форме ячейки в зависимости от углов между ее гранями α , β , γ (см. рисунок 2) и в зависимости от соотношения между величиной ребер a , b , c различают семь кристаллических систем (сингоний) (табл. 1).

Поскольку подробное рассмотрение геометрии кристаллической решетки выходит за пределы нашей программы, ограничимся тем, что приведем примеры элементарных ячеек четырнадцати простейших кристаллических решеток, принадлежащих разным кристаллическим системам (рисунок 4 — 10).

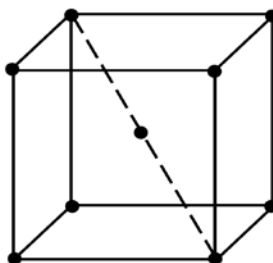
Кубическая система и её решётки

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

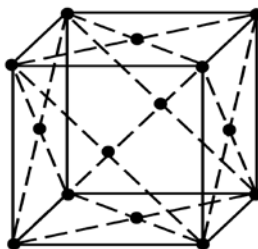
$$a=b=c$$



Простая



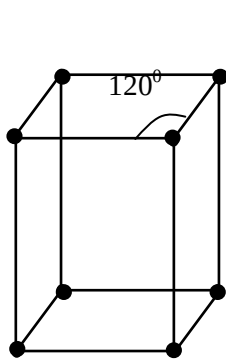
Объемноцентрированная



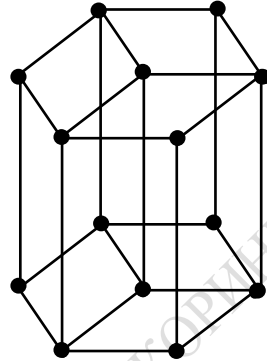
Гранецентрированная

Рисунок 4 – Кубическая система и её решётки

Гексагональная система
 $\alpha = \gamma = 90^0, \beta = 120^0 \quad a=b \neq c$



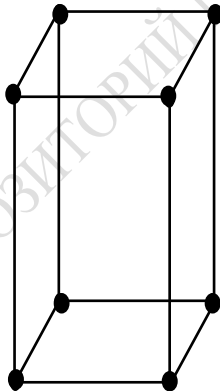
Элементарная
ячейка



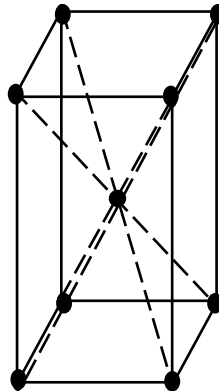
Три элементарных ячейки
составляют шестигранную
призму

Рисунок 5 – Гексагональная система

Тетрагональная система и её решётки
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^0 \quad a=b \neq c$



Простая



Объемно-
центрированная

Рисунок 6 – Тетрагональная система и её решётки

Тригональная (ромбоэдрическая) система
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^0$ $a=b=c$

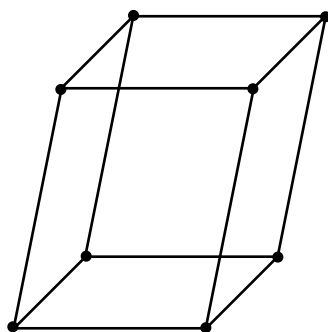
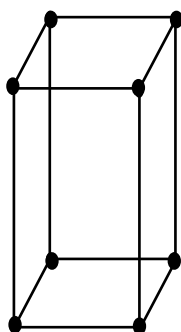


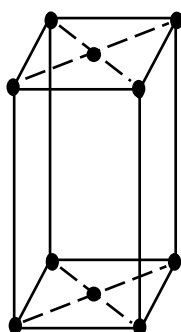
Рисунок 7 – Тригональная (ромбоэдрическая) система

Ромбическая система и её решётки

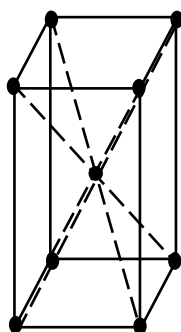
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^0 \quad a \neq b \neq c$$



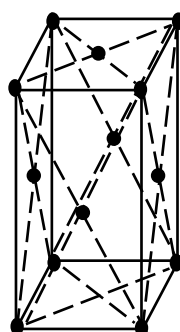
Простая



С центрированным
основанием



Объемно-
центрированная

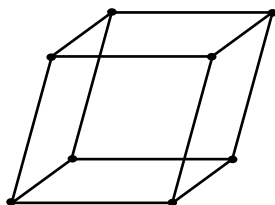


Гранецентри-
рованная

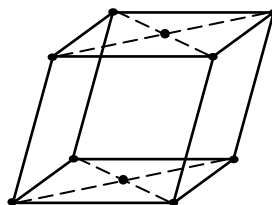
Рисунок 8 – Ромбическая система и её решётки

Моноклинная система и её решётки

$$\alpha = \beta = 90^0 ; \quad \gamma \neq 90^0 ; \quad a \neq b \neq c$$



Простая



С центрированным
базисом

Рисунок 9 – Моноклинная система и её решётки

Триклинная система

$$\alpha \neq 90^0 \quad \beta \neq 90^0 \quad \gamma \neq 90^0$$

$$a \neq b \neq c$$

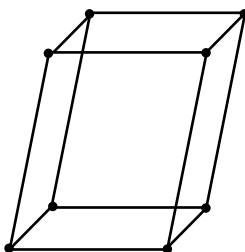


Рисунок 10 – Триклинная система

На рисунке 11 показаны обычно используемые ячейки, которые не всегда являются примитивными.

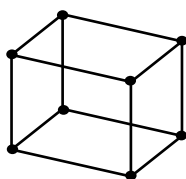
P — символ примитивной ячейки,

I — объемноцентрированной,

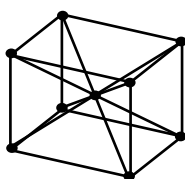
F — гранецентрированной,

C — с центрированными основаниями,

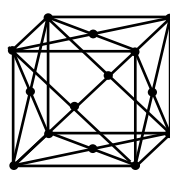
R — ромбоэдрической.



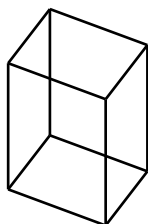
Кубическая P



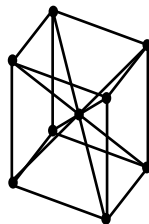
Кубическая I



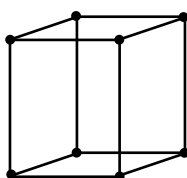
Кубическая F



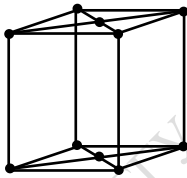
Тетрагональная P



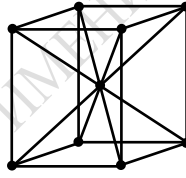
Тетрагональная I



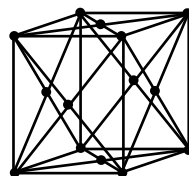
Ромбическая P



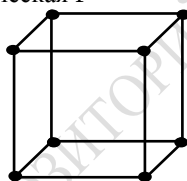
Ромбическая



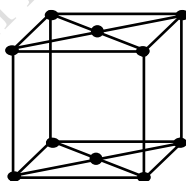
Ромбическая I



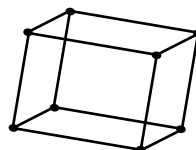
Ромбическая F



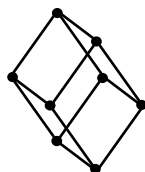
Моноклиничная P



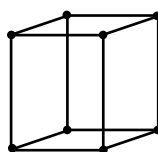
Моноклиничная



Триклиничная



Тригональная



Тригональная и
гексагональная P

Рисунок 11 – Четырнадцать пространственных решеток Браве

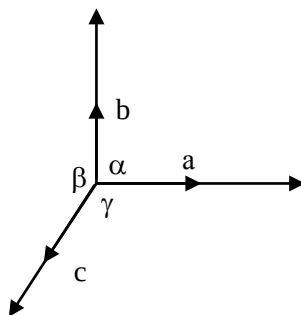


Рисунок 12 – Выбор системы координат

Таблица 1 – Решетки Браве

1	Кубическая	P, I, F	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
2	Ромбическая	P, C, I, F	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
3	Тригональная	R	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma<120^\circ\neq 90^\circ$
4	Тетрагональная	P, I	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
5	Гексагональная	P	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ \gamma=120^\circ$
6	Моноклинная	P, C	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\gamma=90^\circ\neq\beta$
7	Триклинная	P	$a\neq b\neq c$	$\alpha\neq\beta\neq\gamma$

Решетка Браве представляет собой совокупность одинаковых и одинаково расположенных (эквивалентных) атомов или ионов, которые могут быть совмещены друг с другом путем параллельного переноса. Не следует думать, что одна решетка Браве исчерпывает собой все атомы (ионы) данного кристалла. Сложная структура кристаллов может быть представлена как совокупность нескольких решеток Браве, вдвинутых одна в другую. Это одинаково относится как к кристаллам химических элементов, так и к кристаллам сложного химического состава.

Кристаллы правильной многогранной формы встречаются очень редко, так как для роста их требуются особенно благоприятные условия: отсутствие внешних помех, равномерное охлаждение со всех сторон (при росте из расплава) или же равномерный всесторонний приток вещества,

отлагающегося на поверхности кристалла (при росте из раствора). Вследствие этого судить о принадлежности кристалла к той или иной кристаллической системе только по его внешней огранке, как правило, бывает довольно трудно. Однако, измерение углов между соответствующими гранями кристалла, не имеющего правильной многогранной формы, может дать ответ на вопрос о принадлежности его к определенной кристаллической системе.

Периоды кристаллических решеток (расстояние между ближайшими соседями) для элементов и простейших соединений составляют всего несколько ангстрем, а для сложных неорганических и органических соединений они достигают $10\text{--}20\text{ \AA}$. Поэтому наблюдать кристаллическую решетку непосредственно, с помощью оптического или даже электронного микроскопа не представляется возможным.

Исключение из этого составляют кристаллы весьма сложных органических соединений — глобулярных белков и вирусов, период решетки которых достигает нескольких сотен ангстрем. Такие кристаллы можно наблюдать с помощью электронного микроскопа.

Не увенчались успехом также попытки доказать, решетчатую структуру кристаллов с помощью дифракции света, так как длина световой волны в $10^3\text{--}10^4$ раз больше периода решетки.

Лишь открытие явления дифракции рентгеновских лучей в кристаллах (1912 г.) явилось прямым доказательством существования кристаллической решетки. С помощью метода рентгенографии (а позднее с помощью аналогичных методов электронографии и нейтронографии) можно установить геометрические параметры кристаллической решетки данного кристалла, т. е. найти ребра и углы элементарной ячейки. Таким образом, расшифровка кристаллической структуры вещества имеет сейчас прочную экспериментальную базу — рентгеноструктурный анализ — и не встречает принципиальных затруднений.

Рентгенографические исследования жидкостей показали, что в них наблюдается некоторая упорядоченность в строении.

На рентгеновских снимках воды при температуре, близкой к 0°C , обнаруживается такая же структура как и у льда. Но меньшая четкость рентгенограммы воды (размытость спектральных линий) по сравнению с рентгенограммой льда говорит о том, что упорядоченность структуры жидкой фазы выражена слабо.

Принято говорить, что в отличие от дальнего порядка, наблюдаемого в кристаллах (упорядоченное расположение частиц в узлах кристаллической решетки сохраняется по всему объему каждого кристаллического зерна (кристаллическим зерном называется область кристалла, внутри которой сохраняются неизменными направления кристаллографических осей), в жидкостях и аморфных телах, имеет место ближний порядок в расположении частиц. Это означает, что по отношению к любой частице расположение ближайших соседей является упорядоченным, хотя и не так четко, как в кристалле, но по мере удаления от данной частицы расположение по отношению к ней других частиц становится все менее упорядоченным и довольно быстро (на расстоянии 3—4 эффективных диаметров молекулы) порядок в расположении частиц полностью исчезает.

2.3 Образование плоскостей и направлений в кристалле

2.3.1 Индексы Миллера

Для обозначения кристаллографических плоскостей в настоящее время общепринятой является система индексов Миллера. Поясним ее сущность.

Выберем систему координат, оси которых совпадают с тремя ребрами элементарной кристаллической ячейки, начало координат находится в одном из узлов решетки, в котором пересекаются эти ребра, а осевые единицы соответствуют длине ребер кристаллической ячейки, т. е. масштаб по оси X будет a , по оси Y — b и по оси Z — c . Разномасштабность осей

координат вполне оправдывает себя, так как позволяет ввести наиболее рациональную систему индексов.

Положение любой плоскости в пространстве определяется тремя точками. В выбранной системе координат удобно в качестве трех опорных точек взять точки пересечения заданной плоскости с осями координат.

Пусть определяемая узловая плоскость S пересекает оси координат в точках A, B, C (рис. 13) и отсекает по осям отрезки $x=1, y=2, z=3$.

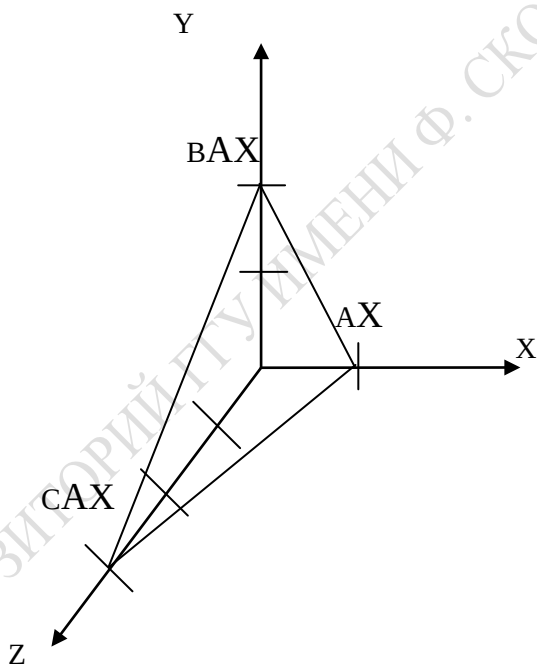


Рисунок 13 – Пример расчета индексов Миллера

Основные плоскости в кубической решетке

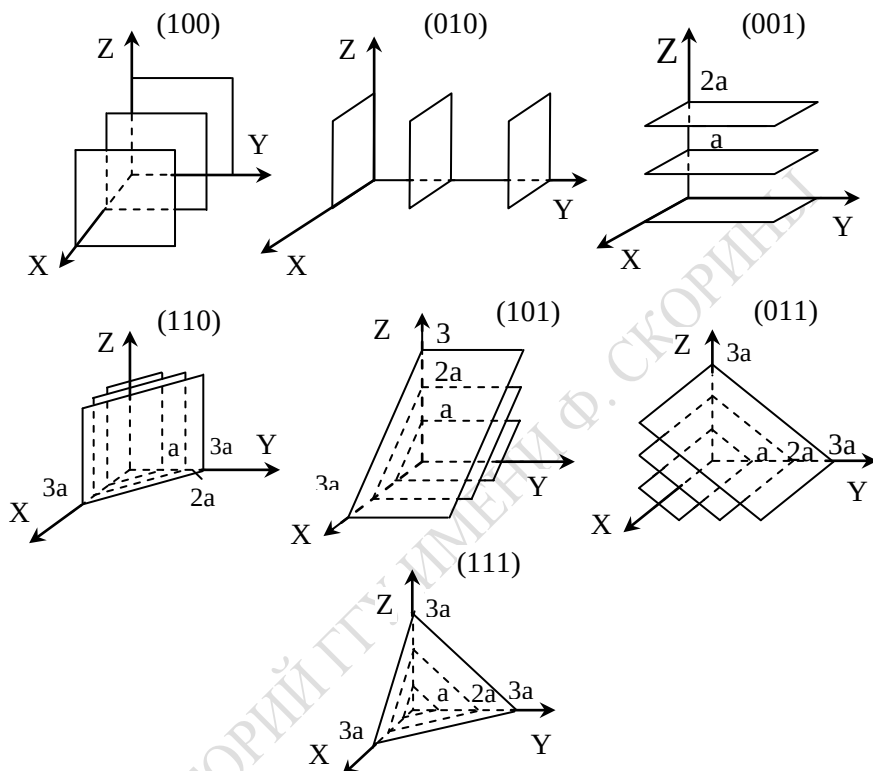


Рисунок 14 – Основные плоскости в кубической решетке

Далее поступают по следующей схеме.

1) Берут отрезки, отсекаемые плоскостью на осях координат.

2) Берут величины, обратные этим отрезкам: $\frac{1}{1} : \frac{1}{2} : \frac{1}{3}$.

3) Приводят к общему знаменателю: $\frac{6}{6} : \frac{3}{6} : \frac{2}{6}$.

4) Отбрасывают знаменатель: 6;3;2 – индексы Миллера для плоскости z.

Миллеровские индексы плоскостей заключаются в круглые скобки - $(6\ 3\ 2)$, знак отношения между индексами не ставится.

Если плоскость параллельна какой – либо оси, ее проекция на эту ось равна бесконечности. Для такой плоскости соответствующий индекс Миллера равен нулю. Если плоскость отсекает некоторый отрезок с отрицательным знаком, то соответствующий индекс Миллера, будет также отрицательным (черточка ставится сверху над индексами). $(\bar{6}\ \bar{3}\ 2)$

Пример:

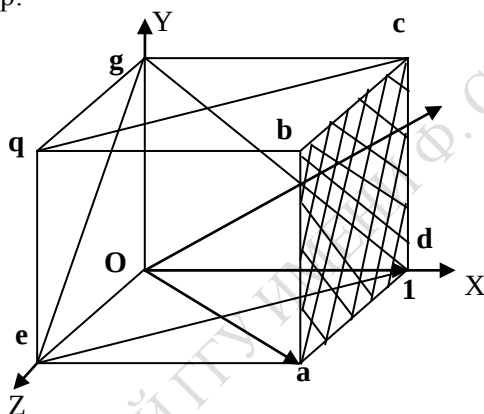


Рисунок 15 – Пример расчета индексов Миллера

1) Нас интересует плоскость $abcd$ (смотри рис. 15).

Пусть ребро куба равно 1.

Плоскость имеет индексы Миллера (100) .

Если мы хотим обозначить не одну плоскость, а семейство всех граней куба, то индексы Миллера берутся в фигурные скобки $\{100\}$.

2) Плоскость $cdef$ имеет индексы Миллера (101) .

3) Пространственная диагональ deg имеет индексы Миллера (111) . Таким образом, мы описали три основные плоскости для кубической решетки.

Индексы Миллера для направления представляют собой набор целых чисел, отношение которых друг к другу равно

наименьшим проекциям вектора, параллельного выделенному направлению, но проходящего через начало координат.

Индексы Миллера для направлений в отличие от индексов Миллера для плоскостей помещаются не в круглые скобки, а в квадратные скобки.

Рассмотрим пример простой кубической решетки (рисунок 15):

Направление ОХ: $[100]$

xyz

Направление ОА: проходит через начало координат и имеет индексы Миллера $[101]$.

Направление, перпендикулярное (111) ; обозначается $[111]$.

2.3.2 Плотность упаковки

Смоделируем частицы в узлах кристаллической решетки в виде идеальных (не деформированных) соприкасающихся шаров. Тогда плотность упаковки (коэффициент упаковки или компактность данной решетки) представляет собой отношение объема, занимаемого шарами в элементарной ячейке, ко всему объему самой элементарной ячейки.

Пример: примитивная кубическая ячейка (рис. 16).

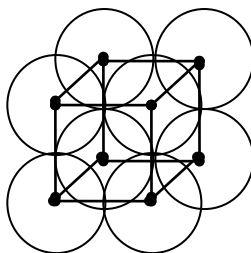


Рисунок 16 – Расчет плоскости упаковки для простой кубической решетки

Пусть радиус шара r . Тогда длина ребра куба $2r$. Объем одного шара $\frac{4}{3}\pi r^3$. Внутри попадает часть шара $\frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{8}$. Таких шаров 8, и каждый принадлежит ячейке на $1/8$. Тогда объем занимаемый шарами внутри ячейки:

$$V_{ш} = 8 \cdot \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi r^3. \text{ Объем ячейки: } V_{яч} = (2r)^3 = 8r^3.$$

$$\text{И плотность упаковки: } f = \frac{V_{ш}}{V_{яч}} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{8 \cdot 8r^3} = \frac{1}{6}\pi = 0,52.$$

2.4 Анизотропия кристаллов

Физические свойства твердого тела можно разделить на две категории: одна из них включает такие свойства, как плотность, удельная теплоемкость, которые не связаны с выбором какого-либо направления внутри твердого тела, свойства же другой категории (механические модули, термический коэффициент расширения, коэффициент теплопроводности, удельное сопротивление, показатель преломления и др.) могут быть различными для разных направлений в твердом теле.

Изотропностью называется независимость физических свойств тела от направления внутри него. Если такие физические свойства тела как модуль упругости, коэффициент теплопроводности, показатель преломления и т. п., одинаковы по всем направлениям, то такое тело будет изотропным.

Если же для разных направлений внутри данного тела эти свойства будут различными, то говорят, что такое тело обладает анизотропностью, или анизотропией свойств. Следовательно, под анизотропией понимается зависимость свойств макроскопически однородного тела от направления по отношению к осям координат, связанным с самим телом. Изотропными являются аморфные тела, жидкости и газы. Анизотропия же является характерной особенностью кристаллов. Но обнаружить анизотропность можно не у всяких кристаллических тел, а только у монокристаллов. Большинство окружающих нас кристаллических тел, например, металлы,

являются поликристаллическими, т. е. они состоят из очень большого числа сросшихся друг с другом мелких кристаллических зерен, различно ориентированных. Если в ориентации этих мелких кристалликов нет какого-либо определенного порядка, то данное поликристаллическое тело будет изотропно. Если же в ориентации кристаллических зерен наблюдается упорядоченность (а она может возникнуть при таких методах обработки металлов, как прокатка, протяжка, волочение), то материал называется текстурированным и обнаруживает некоторую анизотропность.

В обычных поликристаллических металлах кристаллические зерна настолько малы, что, как правило, различимы лишь при наблюдении в микроскоп. Но при медленном охлаждении расплава металла можно получить крупнозернистый слиток, в котором кристаллические зерна легко рассмотреть невооруженным глазом. Если же применить особую методику охлаждения расплава металла, то можно получить такие образцы, в которых будет находиться всего одно кристаллическое зерно — один кристалл. Такие однокристалльные образцы называются монокристаллами.

В природе встречаются довольно большие монокристаллы минералов, а иногда и металлов (самородки золота). Можно получить монокристаллы многих веществ (в том числе и металлов) искусственно. Для этого приходится соблюдать иногда очень тонкую и достаточно сложную технологию.

Наглядным примером анизотропии механической прочности кристалла является способность кристаллов слюды легко расщепляться на тонкие листочки по определенному направлению и обладать достаточной прочностью в перпендикулярном направлении. Монокристаллы некоторых металлов (цинка, висмута, сурьмы) тоже довольно легко скалываются по определенным плоскостям. Плоскость скола при этом представляет собой хорошее зеркало. Из пройденного ранее материала известны примеры анизотропии электрических свойств пьезоэлектрических кристаллов, анизотропия оптических свойств (двойное лучепреломление). Исследования показали, что кристаллы могут обладать анизотропией

теплопроводности, электропроводности, магнитных свойств и пр.

Анизотропия проявляется и в поверхностных свойствах кристаллов. Например, коэффициент поверхностного натяжения для разнородных граней кристалла имеет различную величину. При росте кристалла из расплава или раствора это является причиной различия скоростей роста разных граней. Анизотропия скоростей роста обуславливает правильную форму растущего кристалла. Анизотропия поверхностных свойств проявляется в различии скоростей растворения разных граней кристалла, электродных потенциалов, адсорбционной способности, химической активности разных граней одного и того же кристалла.

В чем же причина анизотропии кристаллов? Причина анизотропии состоит в том, что кристаллы имеют строго упорядоченное строение. Важнейшим следствием упорядоченной структуры является анизотропия, физических свойств кристалла.

Поясним сказанное рисунком 17, на котором изображена схема расположения атомов в кристалле. Плоскость рисунка совпадает с одной из плоскостей, проходящей через узлы кристаллической решетки. Можно сказать, что кристалл представляет собой пачку таких плоскостей, лежащих как листы бумаги в книге.

Если произвести сечение такого кристалла плоскостями, перпендикулярными плоскости чертежа, то в зависимости от ориентации плоскостей сечения густота расположения атомов на них будет различной. На рисунке 17 направления секущих плоскостей изображены сплошными линиями». Из рисунка хорошо видно, что плотность «населения» плоскостей атомами различна; если расположить эти плоскости в порядке убывания поверхностной плотности атомов, то получится следующий ряд:

(010) (100) (110) (120) (320).

Вместе с тем видно, что расстояния между смежными секущими плоскостями тем больше, чем плотнее «населенность» их атомами.

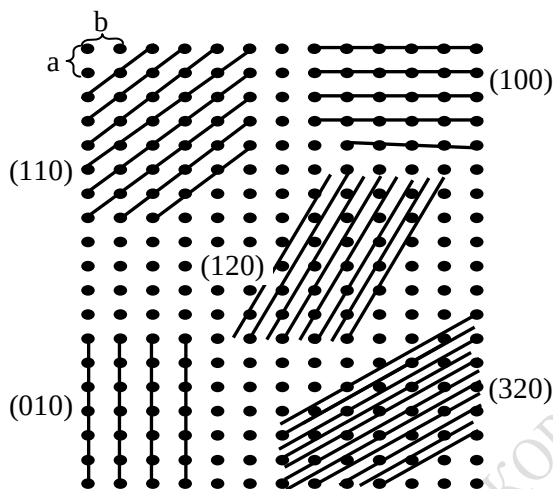


Рисунок 17 – Направления секущих плоскостей

Легко представить себе, что в наиболее плотно заполненных плоскостях атомы прочнее связаны друг с другом, так как расстояния между ними меньше. С другой стороны, наиболее плотно заполненные плоскости, будучи удаленными друг от друга на относительно большие расстояния, чем мало заселенные плоскости, будут слабее связаны друг с другом. Следовательно, наш условный кристалл обладает анизотропией механической прочности: легче всего его расколоть по плоскости (010).

На основании изложенного можно сделать обобщение, что и другие физические свойства кристалла (тепловые, электрические, магнитные, оптические) могут быть различными по разным направлениям.

Численные значения некоторых физических свойств кристаллов для разных направлений могут иногда различаться на несколько порядков. У кристаллов графита (гексагональная система, например, удельное электрическое сопротивление по направлению $[001]$) почти в сто раз больше, чем по перпендикулярному направлению.

Один и тот же кристалл может быть изотропным в отношении одного свойства и анизотропным в отношении другого. Например, кристалл поваренной соли изотропен относительно диэлектрической проницаемости, коэффициента

теплового расширения, показателя преломления, но анизотропен в отношении механических свойств и в отношении скоростей роста и растворения граней.

Анизотропия физических свойств кристаллов используется в технике, базирующейся на применении монокристаллов (полупроводниковая электроника, электро- и радиотехника, кристаллооптика и др.). Монокристаллические элементы полупроводниковых приборов, стабилизаторов частоты, пьезодатчиков, оптических приборов (вспомните, например, устройство призмы Николя) изготавливаются со строгим учетом кристаллографического направления. Для этих целей нужно изготовить монокристаллический образец не только определенной чистоты, формы и размеров, но и с нужной ориентацией кристаллографических осей.

Лекция 3

Электронная структура твердых тел

Состояние электрона в атоме определяется четырьмя квантовыми числами: главным n , орбитальным l , магнитным m_l и спиновым m_s .

Главное квантовое число n определяет энергетические уровни электрона в атоме и может принимать любые целочисленные значения, начиная с единицы:

$$n=1, 2, 3, \dots$$

Для атома водорода *главное квантовое число* определяет энергию атома в стационарном состоянии $E(n)$:

$E(n) = -R/n^2$, где $R=13,6$ эВ – универсальная постоянная Ридберга.

Состояние электрона в атоме водорода описывается волновой функцией ψ , удовлетворяющей стационарному уравнению Шредингера

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\psi = 0$$

где $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ - оператор Лапласа, m - масса

частицы, U - потенциальная функция частицы в силовом поле, в котором она движется.

Потенциальная энергия взаимодействия электрона с ядром, обладающим зарядом Ze (для атома водорода $Z=1$), имеет следующий вид:

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

где r - расстояние между электроном и ядром.

Решение уравнения Шредингера для атома водорода приводит к появлению дискретных энергетических уровней

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{Z^2 m e^4}{8h^2 \epsilon_0^2}$$

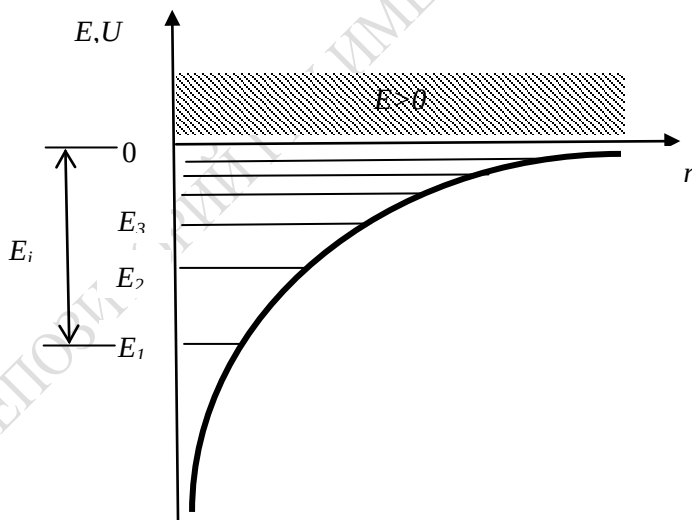


Рисунок 18 – Схема энергетических уровней для изолированного атома

Самый нижний уровень E_1 , отвечающий минимальной возможной энергии – основной, все остальные – возбужденные ($E_n > E_1$).

При $E < 0$ движение электрона является связанным – он находится внутри гиперболической «потенциальной ямы». Из рисунка следует, что по мере роста главного квантового числа n энергетические уровни располагаются теснее и при $n \rightarrow \infty$ $E_\infty = 0$. При $E > 0$ движение электрона является свободным; область непрерывного спектра $E > 0$ (заштрихована на рисунке 18) соответствует ионизированному атому. Энергия ионизации атома водорода

$$E_i = -E_1 = \frac{me^4}{8h^2 \varepsilon_0^2} = 13,6 \text{ эВ}$$

Орбитальное квантовое число l определяет орбитальный момент количества движения электрона p_l :

$$p_l = \hbar \sqrt{l(l+1)}$$

($\hbar = h/2\pi$, где h – постоянная Планка.) Квантовое число l может принимать лишь следующий ряд целочисленных значений: $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$; всего n значений.

Магнитное квантовое число определяет ориентацию орбитального момента количества движения p_l относительно избранного направления $\mathbf{H}$ (рис. 19): вектор p_l может ориентироваться относительно направления $\mathbf{H}$ лишь так, что его проекция на это направление кратна $\hbar$:

$$p_{lH} = m_l \hbar.$$

Число m_l может принимать следующий ряд дискретных значений:

$$m_l = -l, -(l-1), \dots, 0, 1, 2, \dots, l;$$

всего $2l+1$ значений.

Спиновое квантовое число определяет ориентацию собственного момента количества движения электрона (спина p_s рис. 20) относительно избранного направления $\mathbf{H}$: вектор p_s может ориентироваться относительно направления $\mathbf{H}$ лишь так, что его проекция на это направление равна: $p_{sH} = m_s \hbar$.

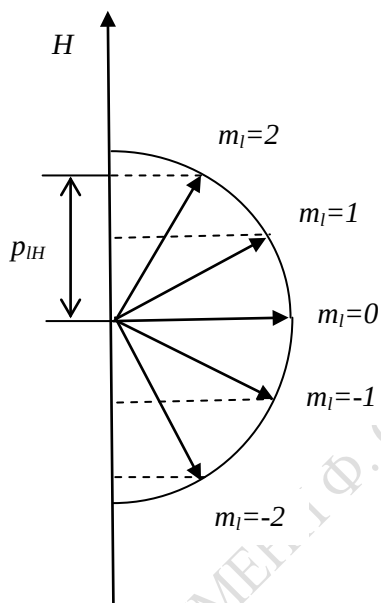


Рисунок 19 – Ориентация p_l относительно H

При этом m_s может принимать лишь два значения: $\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$.

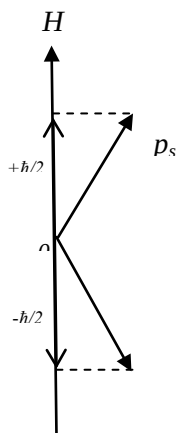


Рисунок 20 – Ориентация p_s относительно H

Поскольку при движении электрона в атоме существенны волновые свойства электрона, квантовая механика вообще отказывается от классического представления об электронных орбитах. Согласно квантовой механике, каждому энергетическому состоянию соответствует волновая функция, квадрат модуля которой определяет вероятность обнаружения электрона в единице объема.

Вероятность обнаружить электрон в различных частях атома различна. Электрон при своем движении как бы «размазан» по всему объему, образуя электронное облако, плотность (густота) которого характеризует вероятность нахождения электрона в различных точках объема атома.

Квантовые числа n и l характеризуют размер и форму электронного облака, а квантовое число m_l характеризует ориентацию облака в пространстве (рис. 21).

Состояние электрона, характеризующееся квантовыми числами $l=0$, называют s -состоянием, $l=1$ – p -состоянием, $l=2$ – d -состоянием, $l=3$ – f -состоянием и т.д. Электроны, находящиеся в этих состояниях, называются соответственно s -, p -, d -, f - и т.д. электронами.

Значение главного квантового числа указывается перед условным обозначением орбитального квантового числа. Например, электроны в состояниях с $n=2$ и $l=0$ и $l=1$ обозначаются соответственно символами $2s$ и $2p$.

На рисунке 21 показана форма электронных облаков и их ориентация. Распределения плотностей для s -электронов обладают сферической симметрией, тогда как для p -, d -, f -электронов они имеют выраженные направленные области концентрации электронной плотности.

Согласно принципу Паули, в одном и том же атоме, не может быть более одного электрона с одинаковым набором четырех квантовых чисел. Поэтому, максимальное число электронов, находящихся в состояниях, определяемых данным главным квантовым числом, равно

$$Z(n) = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2$$

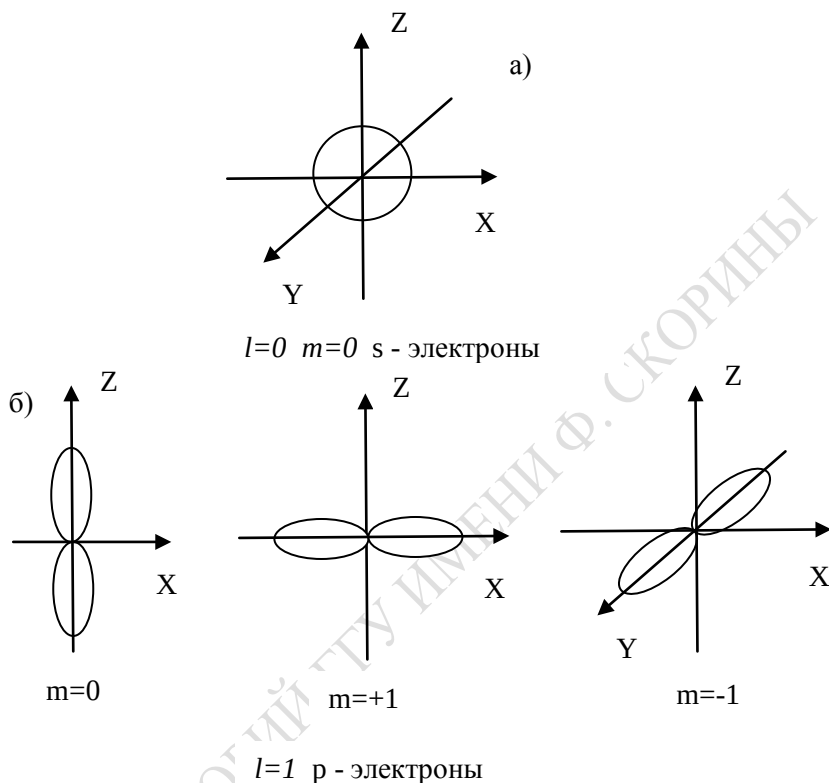


Рисунок 21 – Форма электронных облаков:

а) s – электроны; р – электроны

Совокупность электронов в многоэлектронном атоме, имеющих одно и то же главное квантовое число n , называют электронной оболочкой. В каждой оболочке электроны распределяются по подоболочкам, соответствующим данному l . Поскольку орбитальное квантовое число принимает значения от 0 до $n-1$, число подоболочек равно порядковому номеру n оболочки. Количество электронов в подоболочке определяется магнитным и спиновым квантовыми числами: максимальное число электронов в подоболочке с данным l равно $2(2l+1)$.

Обозначения оболочек, а также распределение электронов по оболочкам и подоболочкам представлены в таблице 2.

Таблица 2– Обозначения оболочек, а также распределение электронов по оболочкам и подоболочкам

Главное квантовое число n	1	2	3	4	5
Символ оболочки	K	L	M	N	O
Максимальное число электронов в оболочке	2	8	18	32	50
Орбитальное квантовое число l	0	0 1	0 1 2	0 1 2 3	0 1 2 3 4
Символ подоболочки	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f 5g
Максимальное число электронов в подоболочке	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14 18

Все уровни s являются невырожденными. Это означает, что каждому из них отвечает единственное состояние электрона в атоме. В соответствии с принципом Паули в таком состоянии могут находиться два электрона, отличающиеся друг от друга направлением своих спинов.

Уровни p являются трехкратно вырожденными: каждому из них отвечает не одно, а три состояния отличающееся друг от друга магнитным квантовым числом m_l . При $l=1$ оно может принимать следующие три значения: $m_l = -1; 0; +1$. Так как в каждом состоянии может находиться два электрона, то для полного комплектования уровня p требуется 6 электронов.

Уровни d имеют пятикратное вырождение, так как при $l=2$ магнитное квантовое число m_l может принимать следующие пять значений: $m_l = -2; -1; 0; +1; +2$. На этом уровне может разместиться 10 электронов.

В общем случае уровень с орбитальным квантовым числом l имеет $2l+1$ – кратное вырождение и на нем может разместиться $2(2l+1)$ электронов.

3.1 Периодическая система элементов Менделеева

Принцип Паули, лежащий в основе систематики заполнения электронных состояний в атомах позволяет объяснить Периодическую систему элементов Д. И. Менделеева (1869) — фундаментальный закон природы, являющегося основой современной химии, атомной и ядерной физики.

Таблица 3 – Систематика заполнения электронных состояний в атомах

			K	L		M			N			
Период	Z	Элемент	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f
I	1	H	1									
	2	He	2									
II	3	Li	2	1								
	4	Be	2	2								
	5	B	2	2	1							
	6	C	2	2	2							
	7	N	2	2	3							
	8	O	2	2	4							
	9	F	2	2	5							
	10	Ne	2	2	6							
III	11	Na	2	2	6	1						
	12	Mg	2	2	6	2						
	13	Al	2	2	6	2	1					
	14	Si	2	2	6	2	2					
	15	P	2	2	6	2	3					
	16	S	2	2	6	2	4					
	17	Cl	2	2	6	2	5					

	18	Ar	2	2	6	2	6					
IV	19	K	2	2	6	2	6	-	1			
	20	Ca	2	2	6	2	6	-	2			
	21	Sc	2	2	6	2	6	1	2			
	22	Ti	2	2	6	2	6	2	2			
	23	V	2	2	6	2	6	3	2			
	24	Cr	2	2	6	2	6	5	1			
	25	Mn	2	2	6	2	6	5	2			
	26	Fe	2	2	6	2	6	6	2			
	27	Co	2	2	6	2	6	7	2			
	28	Ni	2	2	6	2	6	8	2			
	29	Cu	2	2	6	2	6	10	1			
	30	Zn	2	2	6	2	6	10	2			
	31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1		
	32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2		
	33	As	2	2	6	2	6	10	2	3		
	34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4		
	35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5		
	36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6		

Д. И. Менделеев ввел понятие порядкового номера Z химического элемента, равного числу протонов в ядре и соответственно общему числу электронов в электронной оболочке атома. Расположив химические элементы по мере возрастания порядковых номеров, он получил периодичность в изменении химических свойств элементов. Однако для известных в то время 64 химических элементов некоторые клетки таблицы оказались незаполненными, так как соответствующие им элементы (например, Ga, Se, Ge) тогда еще не были известны. Д. И. Менделеев, таким образом, не только правильно расположил известные элементы, но и предсказал существование новых, еще не открытых, элементов и их основные свойства. Кроме того, Д. И. Менделееву удалось уточнить атомные веса некоторых элементов. Например, атомные веса Be и U, вычисленные на основе таблицы Менделеева, оказались правильными, а полученные ранее экспериментально — ошибочными.

Так как химические и некоторые физические свойства элементов объясняются внешними (валентными) электронами в атомах, то периодичность свойств химических элементов должна быть связана с определенной периодичностью в расположении электронов в атомах. Поэтому для объяснения таблицы будем считать, что каждый последующий элемент образован из предыдущего прибавлением к ядру одного протона и соответственно прибавлением одного электрона в электронной оболочке атома. Взаимодействием электронов пренебрегаем, внося, где это необходимо, соответствующие поправки. Рассмотрим атомы химических элементов, находящиеся в основном состоянии.

Единственный электрон атома водорода находится в состоянии $1s$, характеризуемом квантовыми числами $n=1$, $l=0$, $m_l=0$ и $m_s=\pm \frac{1}{2}$ (ориентация его спина произвольна). Оба электрона атома He находятся в состоянии $1s$, но с антипараллельной ориентацией спина. Электронная конфигурация для атома He записывается как $1s^2$ (два $1s$ -электрона). На атоме He заканчивается заполнение К-оболочки, что соответствует завершению I периода Периодической системы элементов Менделеева (смотри табл. 3).

Третий электрон атома Li ($Z=3$), согласно принципу Паули, уже не может разместиться в целиком заполненной К-оболочке и занимает низшее энергетическое состояние с $n=2$ (L-оболочка), т. е. $2s$ -состояние. Электронная конфигурация для атома Li: $1s^2 2s$. Атомом Li начинается II период Периодической системы элементов. Четвертым электроном Be ($Z=4$) заканчивается заполнение подоболочки $2s$. У следующих шести элементов от B ($Z=5$) до Ne ($Z=10$) идет заполнение подоболочки $2p$ (табл. 3). II период Периодической системы заканчивается неоном — инертным газом, для которого подоболочка $2p$ полностью заполнена.

Одиннадцатый электрон Na ($Z=11$) размещается в М-оболочке ($n=3$), занимая низшее состояние $3s$. Электронная конфигурация имеет вид $1s^2 2s^2 2p^6 3s$. $3s$ -электрон (как и $2s$ -электрон Li) является валентным электроном, поэтому оптические свойства Na подобны свойствам Li. С $Z=12$ идет последовательное заполнение М-оболочки. Ar ($Z=18$)

оказывается подобным He и Ne: в его наружной оболочке все s- и p-состояния заполнены. Ar является химически инертным и завершает III период Периодической системы.

Девятнадцатый электрон K ($Z=19$) должен был бы занять 3d-состояние в M-оболочке. Однако и в оптическом, и в химическом отношении атом K схож с атомами Li и Na, которые имеют внешний валентный электрон в s-состоянии. Поэтому 19-й валентный электрон K должен также находиться в s-состоянии, но это может быть только s-состояние новой оболочки (N-оболочки), т.е. заполнение N-оболочки для K начинается при незаполненной M-оболочке. Это означает, что в результате взаимодействия электронов состояние $n = 4, l = 0$ имеет меньшую энергию, чем состояние $n = 3, l = 2$. Спектроскопические и химические свойства Ca ($Z=20$) показывают, что его 20-й электрон также находится в 4s-состоянии N-оболочки. В последующих элементах происходит заполнение M-оболочки (от Sc ($Z=21$) до Zn ($Z=30$)). Далее N-оболочка заполняется до Kг ($Z=36$), у которого опять-таки, как и в случае Ne и Ar, s- и p-состояния наружной оболочки заполнены полностью. Криптоном заканчивается IV период Периодической системы.

Подобные рассуждения применимы и к остальным элементам таблицы Менделеева, однако эти данные можно найти в справочниках. Отметим лишь, что и начальные элементы последующих периодов Rb, Cs, Fr являются щелочными металлами, а их последний электрон находится в s-состоянии. Кроме того, атомы инертных газов (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) занимают в таблице особое положение — в каждом из них s- и p-состояния наружной оболочки полностью заполнены и ими завершаются очередные периоды Периодической системы.

Каждую из двух групп элементов — лантаниды (от лантана ($Z=57$) до лютеция ($Z=71$)) и актиниды (от актиния ($Z=89$) до лоуренсия ($Z=103$)) — приходится помещать в одну клетку таблицы, так как химические свойства элементов в пределах этих групп очень близки. Это объясняется тем, что для лантанидов заполнение подоболочки 4f, которая может содержать 14 электронов, начинается лишь после того, как полностью заполнятся подоболочки 5s, 5p и 6s. Поэтому для этих элементов внешняя P-оболочка ($6s^2$) оказывается

одинаковой. Аналогично, одинаковой для актинидов является Q-оболочка ($7s^2$).

Таким образом, открытая Менделеевым периодичность в химических свойствах элементов объясняется повторяемостью в структуре внешних оболочек у атомов родственных элементов. Так, инертные газы имеют одинаковые внешние оболочки из 8 электронов (заполненные s- и p-состояния); во внешней оболочке щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) имеется лишь один s-электрон; во внешней оболочке щелочно-земельных металлов (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) имеется два s-электрона; галоиды (F, Cl, Br, I, At) имеют внешние оболочки, в которых недостает одного электрона до оболочки инертного газа, и т. д.

Лекция 4

Классификация кристаллов по типу связи

- 4.1 Ионные кристаллы (электровалентные, гетерополярные)
- 4.2 Атомные кристаллы (ковалентные, гомеополярные)
- 4.3 Металлические кристаллы
- 4.4 Молекулярные кристаллы
- 4.5 Кристаллы с водородными связями
- 4.6 Сопоставление различных типов связей

Классификация кристаллов по кристаллическим системам дает представление о геометрических характеристиках кристалла, но не затрагивает вопроса о природе сил, удерживающих атомы (молекулы или ионы) в определенных местах друг относительно друга — в узлах кристаллической решетки.

Можно произвести классификацию кристаллов по другому принципу, а именно: в зависимости от физической природы сил, действующих между частицами кристалла. Тогда мы получим четыре типа кристаллов (кристаллических решеток): ионные,

атомные, металлические и молекулярные. (Существует другая классификация кристаллов по типам сил связи, принятая в США, по которой кристаллы могут быть разделены на пять групп: молекулярные, ионные, валентные, валентно-молекулярные, металлические). Классификация кристаллов, основанная на типах, сил связи, позволяет сделать некоторые обобщения относительно свойств и поведения кристаллов, чего нельзя сделать, рассматривая только геометрию решеток.

До сих пор мы не учитывали природу сил, удерживающих частицы в строго упорядоченном положении. На самом деле необходимо учитывать природу этих сил, так как она определяет энергию связи в решетке и основные их свойства. Рассмотрим силы взаимодействия и соответственно энергию связи для 2-х частичной модели (рис. 22, 23).

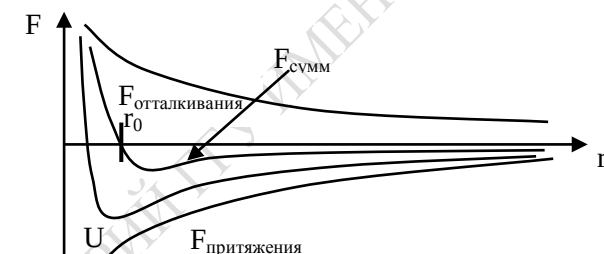


Рисунок 22 – Взаимодействие двух частиц

Пусть мы имеем частицы одна, из которых расположена в начале координат, а вторая расположена в бесконечности и из бесконечности приближается к первой частице.

Сила притяжения обычно описывается следующей формулой: $F_{прит} = \frac{-b}{r^{m+1}}$, где b и m – постоянные целые числа и

зависят от природы решетки, b и $m = \text{const}$.

По мере сближения частиц при малых r резко возрастает сила отталкивания.

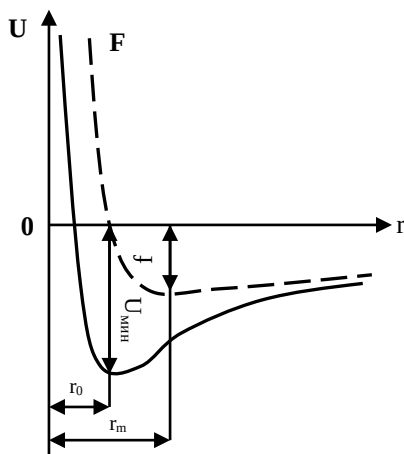


Рисунок 23 – Потенциал Леннарда - Джонса

Обычно полагают $F_{om} = \frac{a}{r^{n+1}}$, где a и n целые постоянные числа, зависящие от типа решетки.

Для того, чтобы силы отталкивания при малых расстояниях между частицами превышали силу притяжения, необходимо чтобы $n > m$ (для некоторых кристаллов полагают $n=12$, $m=6$).

Тогда суммарную силу взаимодействия можно представить в виде: $F = \frac{a}{r^{n+1}} - \frac{b}{r^{m+1}}$. Для преодоления сил отталкивания

совершается работа: $dA = Fdr = -dU$. Тогда суммарная потенциальная энергия взаимодействия системы 2-х частиц U может быть получена из формулы для силы взаимодействия:

$$U = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m}, \text{ где } A = \frac{a}{n}, B = \frac{b}{m}, F = -\frac{dU}{dr}.$$

Соответственно, мы можем найти значение r_0 , которое соответствует наибольшему периоду кристаллической

решетки:
$$r_0 = \left(\frac{A_n}{B_m} \right)^{\frac{1}{n-m}}.$$

Энергия связи есть энергия, которую необходимо подвести к кристаллу, чтобы разъединить его на отдельные составляющие:

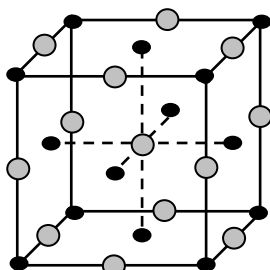
$$W_{св} = W_{крст} - W_{изолир-частиц}, \quad W_{св} = W_{кр} - W_r,$$

где $W_{св}$ – энергия связи, $W_{скр}$ – энергия кристалла, W_r – общая энергия изолированных частиц.

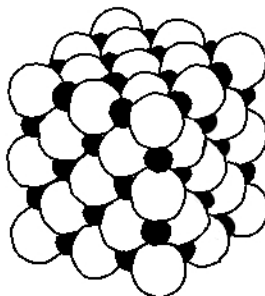
4.1 Ионные кристаллы (электровалентные, гетерополярные)

В узлах кристаллической решетки ионных кристаллов находятся положительные катионы и отрицательные анионы. Силы взаимодействия между ними по своей природе являются электростатическими. Для того чтобы система была устойчивой, необходимо чтобы ближайшими соседями ионов одного знака были ионы противоположного знака. При разъединении кристалла на отдельные частицы мы получим систему разноименно заряженных ионов, не взаимодействующих между собой. Ионам кристаллам присуще явление полиморфизма. Рассмотрим это явление на примере поваренной соли NaCl.

Из рисунка 24, где черные кружки обозначают Na^+ , а белые — Cl^- , видно, что центральный ион хлора имеет шесть ближайших соседей (ионы натрия), с которыми он соединен пунктиром. Кристаллическая структура хлористого натрия может быть представлена как совокупность двух кубических гранецентрированных решеток Браве из ионов натрия и хлора, смещенных, друг относительно друга на половину ребра куба и $K=6$.



а



б

Рисунок 24 – Структура кристалла NaCl

Из модели соприкасающихся шаров можно вычислить для данной температуры сумму ионных радиусов как расстояние между центрами ионов противоположного знака, а из сопоставления этих данных для ряда кристаллов можно определить и ионный радиус каждого иона. С изменением температуры изменяются размеры кристалла, следовательно, изменяются ионные радиусы.

Число ионов противоположного знака, которое составляет ближайшее окружение данного иона в кристалле, называется координационным числом (К). Значение координационного числа определяется величиной отношения радиусов ионов противоположного знака ($\alpha = \frac{r_A}{r_B}$). Чем ближе это отношение к единице, тем больше К.

Это видно из таблицы 4.

Таблица 4 – Зависимость координационного числа от радиусов ионов противоположного знака ($\alpha = \frac{r_A}{r_B}$)

Координационное число К	12	8	6	4	2
$\alpha = \frac{r_A}{r_B}$	1	$1 > \alpha > 0.73$	$0.73 > \alpha > 0.41$	$0.41 > \alpha > 0.22$	$0.22 > \alpha$

Примеры:

$$1. \text{NaCl}: r_{\text{Na}^+}^0 = 0,98 \text{ \AA}, r_{\text{Cl}^-}^0 = 1,81 \text{ \AA}, \frac{r_{\text{Na}^+}^0}{r_{\text{Cl}^-}^0} = 0,54, K = 6$$

$$2. \text{CsCl}: r_{\text{Cs}^+}^0 = 1,65 \text{ \AA}, r_{\text{Cl}^-}^0 = 1,81 \text{ \AA}, \frac{r_{\text{Cs}^+}^0}{r_{\text{Cl}^-}^0} = 0,91, K = 8 -$$

хлористый цезий.

На практике радиус аниона превосходит радиус катиона. Следовательно, кристаллическую решетку условно можно представить себе как систему плотно упакованных анионов, в пустотах между которыми расположены катионы. В зависимости от соотношения ионных радиусов изменяется координационное число (тип решетки).

В зависимости от внешних условий радиусы катионов и анионов меняется по разному. Этими условиями может быть: внешние поля, температура. За счет этих внешних факторов отношение ионных радиусов может меняться в широких пределах. А это отношение в свою очередь приводит к изменению типа решетки. Например, гранецентрированная кубическая решетка с ростом температуры переходит в простую кубическую решетку (меньшее координационное число). А обратные процессы происходят при увеличении давления. Отсюда следует, что ионным кристаллам присущи с одной стороны явление полиморфизма, а с другой стороны силы связи более значительны по величине.

«Выбор» типа решетки ионных кристаллов определяется соотношением ионных радиусов. Кристаллы хлористого натрия имеют структуру простой кубической решетки вследствие того, что размеры иона хлора (1,81 А) почти вдвое превышают размеры иона натрия (0,98 А); при таком соотношении ионных радиусов в центре кубической ячейки хлористого натрия свободное пространство оказывается недостаточным для размещения еще одного иона. Иначе дело обстоит с кристаллом хлористого цезия. Размеры ионов хлора и цезия близки (1,81 А и 1,65 А), пространство в центре элементарного куба оказывается достаточным для размещения еще одного иона, и энергетически выгоднее оказывается более плотно упакованная структура — объемноцентрированный куб.

Иллюстрацией определяющего значения соотношения ионных радиусов в «выборе» типа решетки ионного кристалла служит тот факт, что если под влиянием внешних воздействий (температура, давление) это соотношение существенно изменится, то изменится и кристаллическая структура данного ионного соединения. Поясним это на примерах.

С повышением температуры радиус аниона увеличивается быстрее, чем радиус катиона, вследствие чего происходит увеличение разности размеров ионных радиусов. Поэтому некоторые кристаллы (например, хлористый цезий и хлористый рубидий) при повышении температуры изменяют свою кристаллическую структуру: из объемноцентрированного куба перестраиваются в элементарный куб.

Обратная перестройка наблюдается при увеличении давления, когда радиус аниона уменьшается быстрее, чем радиус катиона, — происходит сближение размеров ионных радиусов, которое может привести к переходу кристалла из примитивной кубической решетки в объемноцентрированную. Такого рода перестройка кристаллической структуры при повышении давления наблюдается у хлористого, бромистого и йодистого калия, бромистого и йодистого рубидия.

Из описания ионных кристаллов можно сделать вывод, что внутри них нельзя обнаружить такие группировки частиц, которые соответствовали бы молекулам. Поясним этот вывод следующими рассуждениями.

В кристалле поваренной соли каждый ион хлора окружен шестью ионами натрия и наоборот (см. рисунок 24, *а*). Все шесть ближайших соседей какого-либо иона, являющихся ионами противоположного знака, одинаково удалены от рассматриваемого иона, поэтому в таком кристалле не представляется возможным выделить какую-либо пару ионов (молекулу), более тесно связанных друг с другом, чем с другими соседями. Следовательно, в кристалле хлористого натрия не существует изолированной пары ионов, которую можно отождествить с молекулой NaCl .

Правильнее считать весь монокристалл ионного соединения одной гигантской молекулой, в которой каждый ион испытывает значительное взаимодействие со стороны всех остальных ионов.

При растворении в воде такой кристалл распадается на ионы, а при испарении — на молекулы.

Можно сказать, что плавление ионных кристаллов также приводит к образованию ионов, так как расплавы ионных солей обладают хорошей электропроводностью, а это говорит о достаточно высокой степени диссоциации жидкости.

Ионные кристаллы обладают малой электропроводностью при низких температурах, хорошей ионной проводимостью при высоких температурах и сильным инфракрасным поглощением.

В ионных кристаллах одинаковой структуры силы взаимодействия между положительными и отрицательными ионами тем больше, чем больше их валентность и чем меньше сумма их радиусов. А чем больше сила взаимодействия между ионами, тем выше твердость, температура плавления кристалла и тем меньше его растворимость.

4.2 Атомные кристаллы (ковалентные, гомеополярные)

В узлах кристаллической решетки распложены нейтральные атомы. Силы взаимодействия между атомами называется обменными. Рассмотрим природу этих сил на примере молекулы водорода H_2 (2 атома).

Система из двух атомов водорода схематически изображена на рисунке 25. Протоны на схеме обозначены буквами a и b , а электроны — цифрами 1 и 2. Расстояния между элементами схемы обозначены буквой r с соответствующими индексами, не требующими пояснений. Плотность электронного облака, описывающего состояние электрона в атоме водорода, очень быстро падает с увеличением расстояния, поэтому при больших расстояниях между протонами r атомы можно рассматривать, как изолированные, и энергию системы, состоящей из двух удаленных атомов, можно считать равной $2E_0$, где E_0 — энергия изолированного атома в невозбужденном состоянии.

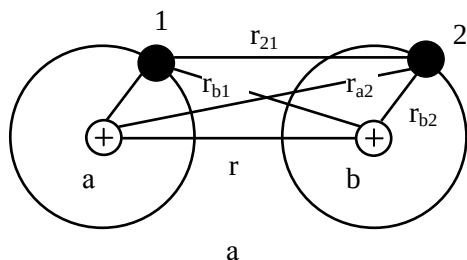


Рисунок 25 – Система из двух атомов водорода

По мере уменьшения расстояния r увеличивается степень перекрытия электронных облаков, т. е. увеличивается вероятность перехода электрона к «чужому» протону. Расчет показывает, что при $r \approx 50$ А электрон сможет побывать у «чужого» протона примерно один раз за 10^{12} лет. Сблизим атомы на расстояние $r \approx 2$ А. В этом случае электрон первого атома, может перейти ко второму, 10^{14} раз в секунду. Поэтому теряет смысл говорить о принадлежности данного электрона к данному атому. Фактически образуется общая пара электронов для двух атомов. Обобществление электронов приводит к перераспределению электронной плотности в пространстве между ядрами атомов и вне ядер. Плотность электронного облака в пространстве между ядрами становится больше плотности, которая бы получилась при простом сложении отдельных плотностей. И наоборот в пространстве вне ядер оказывается, что суммарная плотность электронного облака будет меньше той, которая бы получилась при сложении плотностей электронных облаков отдельных атомов. Такое перераспределение электронной плотности сказывается на изменении энергии системы и проявляется в появлении сил взаимодействия нейтральных атомов. Атомным кристаллам также присуще явление полиморфизма. Главным отличительным признаком этих кристаллов является обобществление электронов (общие пары).

Появление состояния с повышенной плотностью электронного облака в межъядерном пространстве вызывает уменьшение энергии системы и приводит к возникновению сил притяжения между ядрами.

В основе возникновения гомеоплярной связи лежит обменное взаимодействие или обменный эффект, обусловленный обменом атомов электронами и имеющий чисто квантовую природу. Силы такого взаимодействия называются обменными силами, а их энергия — обменной энергией.

Обменное взаимодействие возникает и между другими тождественными частицами, например, между протонами или между нейтронами, когда они сближаются до расстояний, обеспечивающих существенное перекрытие волновых функций этих частиц, что имеет место в атомном ядре.

В зависимости от ориентации спинов обобществленных электронов обменное взаимодействие может проявляться в возникновении сил притяжения или отталкивания между сближающимися атомами.

Количественный расчет молекулы водорода, произведенный Гейтлером и Лондоном в 1927 г., приводит к таким значениям r_0 и U : $r_0 = 0,735 \text{ \AA}$, $U = 4,37 \text{ Эв}$, что хорошо согласуется с экспериментальными данными: $r_0 = 0,753 \text{ \AA}$, $U = 4,38 \text{ Эв}$.

Ковалентная связь образуется в том направлении, в котором расположена наибольшая часть электронного облака коллективизированных электронов. Это означает, что такая связь имеет направленный характер.

Вследствие того, что ковалентная связь возникает посредством взаимодействия валентных электронов, кристаллы, в которых атомы связаны такой связью, иногда называют валентными.

Представление о перекрывании электронных облаков соседних атомов и обменном направленном взаимодействии двух электронов с антипараллельными спинами составляют основу современной теории строения молекул. Эти представления дали простое объяснение загадочной способности химических сил к насыщению. Действительно, к молекуле

водорода не может присоединиться еще один атом водорода, так как спин его электрона параллелен спине одного из электронов, входящих в молекулу водорода, и между ними возникнут силы отталкивания, препятствующие присоединению третьего атома.

В атомных кристаллах атомы, находящиеся в узлах кристаллической решетки, связаны со своими ближайшими соседями ковалентной связью. Этот тип связи характеризуется ярко выраженной направленностью. Это значит, что под влиянием гомеоплярной связи атомы не только устанавливаются на определенных расстояниях друг от друга, но и образуют определенные пространственные конфигурации.

В ряде случаев бывает трудно оценить, в какой степени данная связь является ионной или ковалентной. Тогда говорят о промежуточном типе связи.

В атомных кристаллах тоже нельзя выделить отдельных группировок частиц, которые можно было бы назвать молекулами. Весь кристалл можно рассматривать как гигантскую молекулу с ковалентной связью. При разрушении ковалентной связи (плавление или растворение кристалла) никогда не возникает ионов.

Алмаз и графит являются двумя различными кристаллическими формами одного и того же химического элемента — углерода. Оба эти кристалла «смонтированы» из одних и тех же «кирпичей» — атомов углерода. Но структура этих кристаллов различна, поэтому и физические свойства алмаза и графита резко различны: алмаз является самым твердым материалом (твердость по шкале Мооса—10), графит же настолько мягок, что им можно писать на бумаге; алмаз прозрачен, а графит черный; плотность графита — $2,1 \text{ г/см}^3$, а алмаза — $3,5 \text{ г/см}^3$, алмаз — хороший диэлектрик, а графит проводит электрический ток.

Сопоставление физических свойств алмаза и графита показывает, насколько велика роль структуры кристалла в определении его свойств.

Способность одного и того же вещества кристаллизоваться в различных кристаллических структурах, как это показано на примере алмаза и графита, называется полиморфизмом. Явление полиморфизма очень широко распространено. В сравнительно

небольшом интервале температур и давлений более половины химических элементов проявляют полиморфизм. Исследования кристаллической структуры элементов при высоких давлениях привели к обнаружению ранее неизвестных полиморфных превращений. Круг полиморфных веществ расширился настолько, что стало возможным высказать предположение, что в природе вообще не существует элементов, сохраняющих одну и ту же структуру в достаточно широком интервале температур и давлений. Несколько примеров полиморфизма ионных кристаллов приведено выше.

Ярким примером полиморфизма может служить олово, которое существует в двух модификациях, весьма различающихся по своим свойствам: β -олово — обычное металлическое белое олово, устойчивое при температуре выше 13°C , и α -олово — серое олово, устойчивое при температуре ниже 13°C . Переход из β -фазы в α -фазу (полиморфное превращение) сопровождается тепловым эффектом, увеличением удельного объема на 25% и фактическим разрушением изделия, так как серое олово очень хрупкое и легко рассыпается в порошок. Это полиморфное превращение олова, происходящее в сильные морозы, получило наименование «оловянной чумы».

Ковалентная химическая связь очень прочна, поэтому атомные кристаллы отличаются высокой температурой плавления, большой твердостью и малой летучестью.

4.3 Металлические кристаллы

В узлах кристаллической решетки металлов расположены положительно заряженные ионы металлов. Внешние валентные электроны, в отличие от атомных кристаллов, являются общими для всей решетки в целом (образуют электронное облако). Если бы такого «электронного облака» не было бы, то за счет электростатических сил отталкивания такая система не была бы устойчивой. Электронный газ обладает цементирующим действием, обеспечивая устойчивость самой решетки. Металлам присуще поликристаллическая структура, за счет того, они

состоят из отдельных кристаллических зерен, расположенных хаотически. Металлы бывают текстурированными в том случае, если за счет внешних факторов в кристаллических зернах будет наблюдаться упорядоченность.

Большинство чистых металлов имеют координационное число $K=12$, либо $K=8$. Многим металлам присуще явление полиморфизма, они могут существовать в 4 различных α -, β -, γ -, δ - кристаллических модификациях, устойчивых в различных интервалах температур.

Аналогично ковалентным кристаллам химических элементов в узлах пространственной решетки металлических кристаллов размещаются совершенно одинаковые частицы (для простоты рассуждений речь идет о чистых металлах, а не о сплавах). Естественно предположить, что между этими одинаковыми частицами — ионами металла — не могут возникнуть силы взаимодействия, обеспечивающие ионную связь. Нельзя также объяснить образование металлического состояния с точки зрения ковалентной связи, при которой атом связан с каждым из своих соседей общей парой валентных электронов с антипараллельными спинами. Для установления таких связей у металлов недостает валентных электронов. Наиболее типичными металлами являются элементы первых трех групп периодической системы элементов, за счет своих валентных электронов они могли бы установить ковалентную связь с одним — тремя соседними атомами, тогда как в подавляющем большинстве металлических кристаллов координационное число равно 8—12.

Какие же силы действуют в металлическом кристалле? При конденсации паров металла в жидкое или твердое состояние его атомы сближаются настолько близко, что волновые функции валентных электронов существенно перекрываются. Вследствие этого валентные электроны получают возможность переходить от одного атома к другому и могут довольно свободно перемещаться по всему объему металла. Таким образом, валентные электроны в металле нельзя считать связанными с одним или несколькими ионами металла, они являются общими для всего объема металла. Поэтому валентные электроны в

металлах принято называть «обобществлёнными» или «коллективизированными».

Свобода движения валентных электронов внутри металлического кристалла и их большое число в единице объема позволяют провести некоторые аналогии между свойствами валентных электронов в металле и свойствами молекул газа: те и другие могут свободно перемещаться по всему объему (для газов это объем сосуда, а для электронов — объем кристалла). Поэтому для обозначения совокупности свободных валентных электронов внутри металлического кристалла употребляются термины: электронное облако, или электронный газ. Электронное облако является общим для всего кристалла, оно обладает «цементирующим» действием, связывая в прочную систему положительно заряженные ионы металла (без наличия «цементирующего» действия электронного газа одноименно заряженные ионы металла должны были бы удалиться друг от друга под действием кулоновских сил отталкивания).

Под влиянием двух противоположных сил — «стягивающего» действия коллективизированных электронов и сил отталкивания между ионами последние располагаются на некотором равновесном расстоянии друг от друга, соответствующем минимуму потенциальной энергии системы.

Если исходить из модели плотной упаковки шаров, то можно определить атомный радиус элемента (как половину расстояния между соседними атомами). Атомный радиус металла значительно больше его ионного радиуса в каком-либо соединении. Например, радиус иона натрия в кристаллах поваренной соли равен 0,98 Å, а его атомный радиус в кристалле металлического натрия — 1,89 Å.

Это говорит о том, что одноименно заряженные ионы металла в металлическом кристалле не могут сближаться так же тесно, как разноименные ионы в ионных соединениях.

Из характера металлической связи видно, что она должна быть более гибкой и эластичной, чем ионная и ковалентная связи. Большая пластичность (ковкость) металлов является иллюстрацией этого. Наличие высокой концентрации свободных (коллективизированных) электронов обуславливает хорошую электропроводность и теплопроводность металлов.

4.4 Молекулярные кристаллы

В узлах кристаллической решетки находятся устойчивые молекулы, которые сохраняют индивидуальность не только в газообразной, но и в жидкой и твердой фазах (H_2 , N_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , CH_4 , CO_2 , H_2O). Молекулы удерживаются в узлах решетки довольно слабыми вандерваальсовыми силами, природа которых сводится к взаимодействию между молекулярными диполями.

Различают три вида взаимодействия молекул, связанных силами Ван-дер-Ваальса.

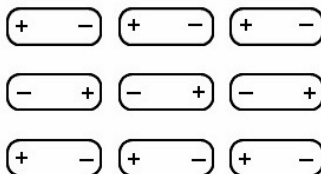


Рисунок 26 – Расположение молекул в порядке, которому соответствует минимум потенциальной энергии системы

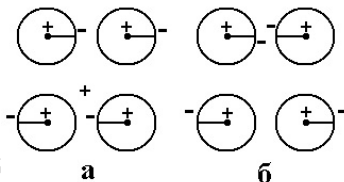


Рисунок 27 – Мгновенные значения дипольных моментов атомов

1. Если молекулы данного вещества являются электрическими диполями, то силы электростатического взаимодействия между ними будут стремиться расположить молекулы в определенном порядке, которому соответствует минимум потенциальной энергии системы (рис. 26). Такой тип взаимодействия полярных молекул, зависящий от их ориентации, называется ориентационным. Тепловое движение молекул стремится нарушить упорядоченное расположение молекул, поэтому энергия ориентационного взаимодействия уменьшается с повышением температуры.

2. неполярные молекулы некоторых веществ обладают высокой поляризуемостью, поэтому под влиянием внешнего электрического поля (например, при приближении полярной молекулы) у таких молекул возникает наведенный (индуцированный) электрический момент. При сближении такие индуцированные диполи будут взаимодействовать друг с другом аналогично взаимодействию жестких диполей. Такое взаимодействие называют индукционным или поляризационным. Энергия индукционного взаимодействия не зависит от температуры.

3. Возможен другой вид взаимодействия между нейтральными молекулами, получивший название дисперсионного. Поясним механизм возникновения дисперсионных сил на примере взаимодействия двух атомов водорода, когда они находятся достаточно близко друг к другу, но расстояние между атомами значительно больше того, при котором перекрываются электронные облака и возникают ощутимые силы обменного взаимодействия. Атом водорода представляет собою динамическую систему, которая только в среднем, является электрически нейтральной. В каждый же отдельный момент времени система протон — электрон обладает мгновенным дипольным моментом, равным произведению заряда электрона на радиус его орбиты. Если в двух близко расположенных атомах водорода электроны движутся синхронно и мгновенные значения их дипольных моментов совпадают по направлению (рисунок 27, а), то между этими нейтральными атомами возникнет сила притяжения, если же мгновенные дипольные моменты атомов противоположны, то они будут отталкиваться (рисунок 27, б). Энергетически более выгодной является конфигурация, соответствующая возникновению сил притяжения.

Вообще, в молекулярных кристаллах могут одновременно проявляться все три вида взаимодействия. Большая доля энергии взаимодействия приходится на ориентационный и дисперсионный эффекты и меньшая — на индукционный.

Силы Ван-дер-Ваальса являются более короткодействующими, чем кулоновские силы. Кулоновские

силы пропорциональны r^{-2} , а вандерваальсовы силы пропорциональны r^{-7} .

Геометрия молекулярных кристаллов может быть очень сложной, так как она должна соответствовать принципу плотной упаковки молекул, форма которых может быть самой разнообразной. Частицы, находящиеся в узлах кристаллической решетки, даже в первом приближении нельзя уподобить шарам или сплюснутым сфероидам, как это делается для ионных, ковалентных и металлических кристаллов. На рисунке 28 показана структура одного из простейших молекулярных кристаллов — углекислого газа (сухого льда). Темные шары — атомы углерода, белые — кислорода. Центры атомов кислорода и углерода в каждой молекуле лежат на одной прямой или сплюснутым сфероидом, как это делается для ионных, ковалентных и металлических кристаллов.

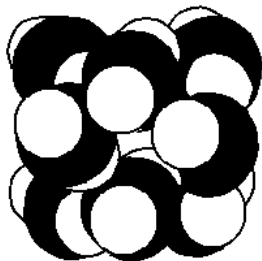


Рисунок 28 – Структура молекулярных кристаллов углекислого газа (сухого льда)

Расстояние C—O в молекуле равно 1,3 А, а между атомами кислорода соседних молекул — около 3 А. Из рисунка видно, что молекула сохраняет индивидуальность в таком кристалле. Вандерваальсовы силы всегда слабы, поэтому молекулярные связи четко проявляются лишь в тех случаях, когда они возникают между нейтральными атомами или молекулами. Молекулярная связь легко разрушается тепловым движением, вследствие чего молекулярные кристаллы плавятся при очень низких температурах (гелий, водород, азот, аргон) и легко испаряются (сухой лед — твердый углекислый газ).

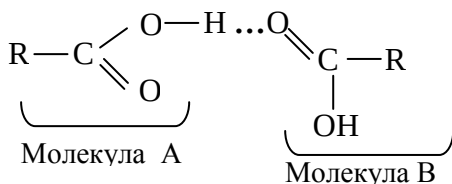
Многие органические соединения (парафиновые цепи и жирные кислоты) образуют молекулярные кристаллы.

4.5 Кристаллы с водородными связями

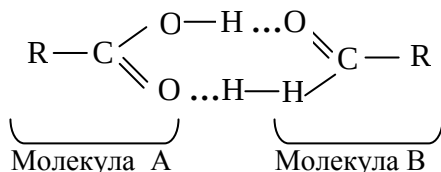
В отличие от атомных кристаллов, у которых силы взаимодействия обусловлены обобществлением электронов, силы связи для кристаллов с водородными связями обусловлена обобществлением протонов.

В особый класс по типу связи выделяются кристаллы с водородными связями, хотя водородная связь является одним из видов межмолекулярного взаимодействия.

Водородная связь между двумя молекулами осуществляется водородным атомом, который, будучи химически связан с одной молекулой (например, через гидроксил), одновременно взаимодействует с атомом кислорода другой молекулы. Такая связь, может быть как одинарной



так и двойной



В этих схемах водородная связь обозначена точками, R — углеводородный радикал. В первом случае атом водорода, имеющий истинную химическую связь с молекулой A одновременно взаимодействует с карбонильным атомом кислорода молекулы B. Во втором случае обе карбоксильные

группы участвуют в двойной водородной связи, создавая попарно связанные молекулы — димеры.

Двойная водородная связь, накладываясь на электростатическое взаимодействие полярных групп, существенно увеличивает прочность димеров.

Водородная связь наблюдается не только в конденсированных (твердом и жидком) состояниях, но также и в газообразном. Насыщенные жирные кислоты сохраняют димерную структуру в парообразном состоянии при относительно высокой температуре.

Полагают, что водородная связь может осуществляться также с атомами фтора, натрия, хлора и серы.

Соединения с водородной связью обладают тенденцией к полимеризации; энергия связи между молекулами при наличии водородной связи больше, чем у аналогичных молекул без водородной связи. Водородная связь является важнейшей формой взаимодействия между молекулами воды, она является одной из причин, побуждающих молекулы ассоциировать в группы из двух, четырех или восьми молекул, что обуславливает аномальные физические свойства воды и льда.

4.6 Сопоставление различных типов связей

Классификация кристаллов по типам связи весьма условна. Многие тела трудно отнести к тому или иному классу кристаллов по типу связи. Но, тем не менее, приближенная классификация кристаллов по типам связи полезна, хотя бы в том смысле, что знание преобладающего типа связи позволяет оценить энергию связи кристалла. Под энергией связи понимается энергия, необходимая для разъединения твердого тела на отдельные атомы, молекулы или ионы (в зависимости от типа кристалла: ковалентные и металлические кристаллы нужно разделить на атомы, ионные — на ионы, молекулярные и кристаллы с водородными связями — на молекулы).

В таблице 5 приводится классификация кристаллов по типам связей с указанием энергии связи.

Таблица 5 – Классификация кристаллов по типам связей с указанием энергии связи

Тип кристалла	Пример	Энергия связи, <i>ккал-моль⁻¹</i>
Ионный	NaCl	180
	LiF	240
С ковалентной связью	Алмаз	~170
	SiC	283
Металлический	Na	26
	Fe	94
Молекулярный	Ar	1,8
	CH ₄	2,4
С водородными связями	H ₂ O (лед)	12
	HF	7

Вандерваальсова связь является наиболее универсальной, она возникает между любыми частицами, но это наиболее слабая связь, энергия ее примерно на два порядка ниже энергии связи ионных и ковалентных кристаллов. Почти на порядок выше энергия связи кристаллов с водородными связями. Энергия металлической связи, возникающая в результате обобществления валентных электронов, по порядку величины сравнима с энергией связи ионных и ковалентных кристаллов, но все же меньше последней в несколько раз. Энергия связи определяет основные физические свойства кристаллов, которые указаны при описании отдельных типов кристаллов.

Лекция 5

Основы динамики кристаллической решетки

- 5.1 Одномерные колебания однородной струны
- 5.2 Колебания цепочки одинаковых атомов
- 5.3 Колебания цепочки атомов 2-х сортов
- 5.4 Фононы
- 5.5 Квантовый характер колебаний решетки
- 5.6 Импульс фотона

До сих пор мы считали, что частицы находящиеся в узлах кристаллической решетки, являются неподвижными. Это предположение позволило нам разобраться с геометрией кристаллов и разобраться с природой сил взаимодействия частиц решетки.



Рисунок 29 – Модель двухатомной молекулы

В то же время ряд физических свойств, в частности тепловые, не может быть объяснен без учета колебания частиц в узлах кристаллической решетки. Рассмотрим ряд простейших моделей, учитывающих динамику колебаний и найдем закономерности колебаний частиц в узлах решетки.

5.1 Одномерные колебания однородной струны

Рассмотрим распространение продольных волн в однородной неограниченной струне с линейной плотностью ρ . В этом случае движение каждого из элементов струны происходит лишь в направлении ее длины. При распространении продольной волны на элемент толщиной Δx (смотри рис. 30) действуют силы: слева $S\sigma(x)$ и справа $S\sigma(x+\Delta x)$, где S – площадь

поперечного сечения струны, $\sigma(x)$ и $\sigma(x+\Delta x)$ – нормальные упругие напряжения.

На элемент Δx действует результирующая сила $F = S\sigma(x+\Delta x) - S\sigma(x)$. Под действием этой силы элемент Δx испытывает смещение.

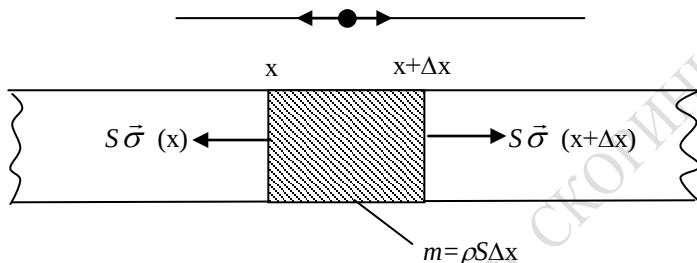


Рисунок 30 – Распространение продольных волн в однородной неограниченной струне

Обозначив $u(x,t)$ смещение центра масс элемента Δx , запишем в соответствии со вторым законом Ньютона уравнение его движения

$$\rho S \Delta x \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = S\sigma(x+\Delta x) - S\sigma(x)$$

здесь $\rho S \Delta x = m$ – масса элемента Δx , а $\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}$ – ускорение.

Уравнение можно переписать в виде

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\sigma(x+\Delta x) - \sigma(x)}{\Delta x}.$$

При $\Delta x \rightarrow 0$ оно перейдет в уравнение $\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma}{\partial x}.$

Согласно закону Гука для изотропных твердых тел $\sigma = E\varepsilon$, где E – модуль упругости (модуль Юнга), $\varepsilon = \frac{\partial u}{\partial x}$ – деформация в точке. Отсюда

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x} = E \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} = E \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}.$$

Тогда уравнение движения для смещения $u(x,t)$ окончательно примет вид

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{E}{\rho} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (**)$$

Это обычное волновое уравнение для упругих волн, распространяющихся вдоль струны. Решение этого уравнения будем искать в виде бегущей монохроматической волны:

$$u = u_0 \exp[i(kx - \omega t)] = u_0 \sin 2\pi (x/\lambda - \nu t) = u_0 \sin(kx - \omega t) \quad (*)$$

где u_0 – амплитуда колебания, ν – частота колебаний, $\omega = 2\pi\nu$ – круговая частота, t – время, λ – длина волны, $k = 2\pi/\lambda$ – волновое число.

После подстановки решения (*) в уравнение (**) получим дисперсионное соотношение $\omega = \sqrt{\frac{E}{\rho}} k = \nu k$ или закон дисперсии, из которого следует, что для упругой волны, распространяющейся в неограниченно протяженной струне, причем частота колебаний линейно зависит от волнового числа (смотри рис.31).

При этом скорость распространения волны $\nu = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$ для данного материала – величина постоянная. Для железной струны ($E = 2,1 \cdot 10^{11}$ Па, $\rho = 7,8 \cdot 10^3$ кг/м³) имеем $\nu = 5 \cdot 10^3$ м/с.

Как видно из рисунка 31, модуль волнового числа может меняться от 0 до ∞ , а следовательно, частота колебаний меняется непрерывно от 0 до ∞ . Это очевидное противоречие с экспериментальными фактами, поэтому модель струны является недостаточно точной при больших K .

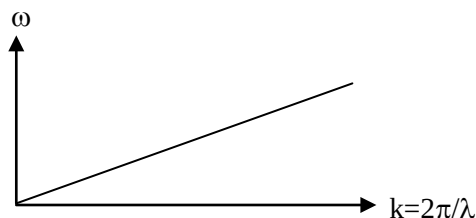


Рисунок 31 – Дисперсионная зависимость для непрерывной струны

5.2 Колебания цепочки одинаковых атомов

В качестве одномерной модели твердого тела рассмотрим цепочку из n одинаковых атомов с массой M и межатомным расстоянием a , которые могут перемещаться вдоль прямой линии (рис. 32). Каждый атом в такой системе обладает одной степенью свободы, а вся система – n степенями свободы.

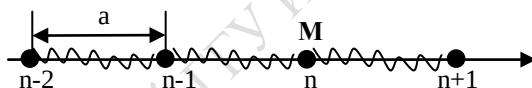


Рисунок 32 – Одномерная модель твердого тела

Допустим, в момент времени $t=0$ мы сместили из положения равновесия атом с номером $n=0$ на расстояние u_0 . Так как атомы в цепочке связаны друг с другом силами связи, то такое возбуждение распространится по цепочке в виде волны сжатия и все остальные атомы сместятся из своих положений равновесия. Если смещения атомов из положения равновесия малы по сравнению с расстоянием a , то силы межатомного взаимодействия можно считать квазиупругими; согласно закону Гука, они пропорциональны смещениям. Атомы в цепочке как бы связаны между собой упругими пружинками, каждая из которых характеризуется упругой постоянной E .

Будем считать, что каждый атом взаимодействует лишь с ближайшими соседями, которые оказывают на него наиболее сильное влияние. Влиянием более удаленных атомов будем пренебрегать. Рассмотрим силы, действующие на n -й атом. Исходя из предположения о взаимодействии с ближайшими соседями, силы, действующие на n -й атом можно представить в виде результирующей силы:

$$F_n = \beta(u_{n+1} - u_n) - \beta(u_n - u_{n-1}) = \beta(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n).$$

где β – силовая постоянная, которая связана с упругой постоянной $E = \beta a$;

u_n – смещение n -го атома;

u_{n-1} – смещение $(n-1)$ -го атома

u_{n+1} – смещение $(n+1)$ -го атома

Зная выражение для силы, запишем закон движения n -го атома:

$$M\ddot{u}_n = \beta(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) \quad (*) - \text{уравнение движение } n\text{-го}$$

атома.

Теперь найдем нормальные моды колебаний, т.е. такие типы движения, при которых все атомы колеблются во времени с одной и той же частотой ω по закону $\exp(-i\omega t)$.

Решение этого уравнения будем искать в виде бегущей волны:

$$u_n = u_0 \exp[i(kna - \omega t)] = u_0 \exp[i(kx_n - \omega t)] \quad (**)$$

$$u_n = u_0 e^{i(kna - \omega t)}$$

Здесь u_0 – определяет смещение атома с $n=0$ в момент времени $t=0$, ω – круговая частота, $k=2\pi/\lambda$ – волновое число.

Подставим решение в уравнение движения n -го атома.

Имеем:
$$-\omega^2 M = \beta(e^{ika} + e^{-ika} - 2) = -4\beta \sin^2 \frac{ka}{2}$$

т.к.
$$(e^{ika} + e^{-ika}) = 2 \cos ka; \quad 1 - \cos ka = 2 \sin^2 \frac{ka}{2}$$

откуда
$$\omega = \pm \sqrt{\frac{4\beta}{M}} \sin \frac{ka}{2} - \text{дисперсионное соотношение для}$$

волн, распространяющихся в цепочке из одинаковых атомов

(закон дисперсии). Поскольку ω не может быть отрицательной величиной, минус соответствует области отрицательных значений k (смотри рис. 33).

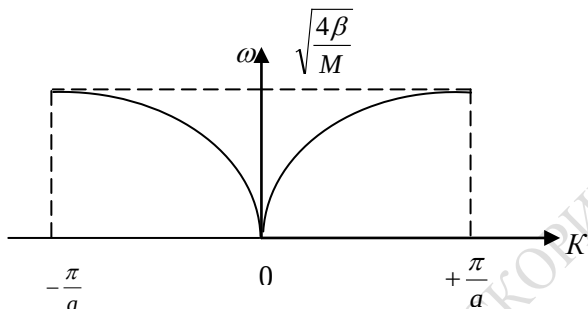


Рисунок 33 – Дисперсионная кривая для линейной цепочки, состоящий из одинаковых атомов

Из анализа закона дисперсии следует, что при значении волнового числа $k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\pi}{a}$, т.е. при коротких длинах волн $\lambda=2a$, циклическая частота колебаний достигает максимального значения $\omega=\omega_{\max}=\sqrt{\frac{4\beta}{M}}$.

Оценим величину $\omega_{\max} \approx v_{\text{зв}} k$, где $v_{\text{зв}}$ - скорость распространения акустических волн. Мы получили $v=5 \cdot 10^3$ м/с.

Если принять для твердых тел $a=3 \cdot 10^{-10}$ м, то $k = \frac{\pi}{a} \approx 10^{-10} \text{ м}^{-1}$ и $\omega_{\max} \approx 5 \cdot 10^3 \cdot 10^{-10} \approx 5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, что по порядку величины соответствует частотам тепловых колебаний атомов в твердых телах.

При малых значениях k или, что то же самое, при длинах волн, значительно больших расстояний между атомами в цепочке, ω зависит от k линейно, как и для случая непрерывной упругой струны с линейной плотностью $\rho=M/a$:

$$\omega = \sqrt{\frac{4\beta}{M}} \sin \frac{ka}{2} \approx \sqrt{\frac{4\beta}{M}} \frac{ka}{2} = \sqrt{\frac{4\beta}{M} \frac{a^2}{4}} k = \sqrt{\frac{E}{\rho}} k = v_{\text{зв}} k$$

Таким образом, отличие дискретной цепочки от непрерывной струны заключается в отсутствии пропорциональности между частотой ω и волновым числом k .

Это связано с дисперсией волн. Короткие волны, которым соответствует более высокая частота колебаний частиц, вследствие инерции масс частиц распространяются медленнее, чем длинные волны. Наличие дисперсии волн проявляется в отклонении кривой $\omega=\omega(k)$ от линейной зависимости (смотри рис.33), справедливой для упругой струны. Цепочка из одинаковых атомов ведет себя в отношении распространения акустических волн как упругая струна только лишь при длинах волн $\lambda \gg 2a$.

При решении дифференциального уравнения (*) мы ничего не говорили о граничных условиях задачи. Задание граничных условий позволит установить интервал изменений волновых чисел k и число допустимых значений k в этом интервале. До сих пор мы имели дело с бесконечно длинной цепочкой. Ясно, что силы, действующие на атомы в середине цепочки, отличны от сил, действующих на ее концах. Это приводит к тому, что положения равновесия на концах цепочки нарушаются. Эту трудность можно обойти, если считать, что атомы образуют большое кольцо, так что последний атом ($n=N$) снова находится на расстоянии a от первого атома ($n=1$). Если N велико, то свойства такого кольца мало отличаются от свойств линейной цепочки. Тогда в качестве граничных условий удобно выбрать периодические граничные условия Борна-Кармана, в соответствии с которыми смещения должны удовлетворять условию цикличности:

$$u_{n+N}=u_n \quad (***)$$

так как порядковые номера n и $n+N$ относятся к одному и тому же атому. Подставляя решения (**) в условие (***), получим

$$u_{n+N}=\exp[ikNa]u_n = u_n, \text{ если } \exp[ikNa]=1$$

Отсюда следует, что решение (**) удовлетворяет граничным условиям (***), если

$$kNa=2\pi n \quad (n=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots)$$

т.е. $k=(2\pi/a)(n/N)$ квантуется.

Поскольку k встречается только в выражениях типа $\exp[ikna]$, то ничего не изменится, если добавить к нему величину, кратную $2\pi/a$. Поэтому изменения k можно ограничить интервалом

$$-\pi/a \leq k \leq +\pi/a$$

Очевидно, что число допустимых или собственных значений k в данном интервале при выполнении условия цикличности и учетом квантования равно N , т.е. числу атомов или элементарных ячеек в цепочке.

Нужно также отметить что при малых значениях модель цепочки одинаковых атомов переходит в модель струны, т.к. $\sin x \approx x$ при $x \rightarrow 0$.

5.3 Колебания цепочки атомов 2-х сортов

Предположим, что имеем цепочку атомов с легкой массой m и тяжелых с массой M (рис. 34). Расстояние между атомами – a .

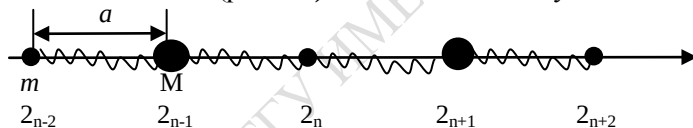


Рисунок 34 – Цепочка атомов двух сортов

Пусть легкие атомы занимают четные положения, а тяжелые – нечетные. Рассмотрим колебание таких разнородных атомов. С этой целью запишем законы движения для легких и тяжелых частиц. Учтем влияние лишь ближайших соседей на движение данного атома. Влиянием более удаленных частиц будем пренебрегать.

$$\left. \begin{aligned} \text{Для легких частиц: } m\ddot{u}_{2n} &= \beta(u_{2n+1} + u_{2n-1} - 2u_{2n}) \\ \text{Для тяжелых частиц: } M\ddot{u}_{2n+1} &= \beta(u_{2n+2} + u_{2n} - 2u_{2n+1}) \end{aligned} \right\}$$

С учетом того, что колебания атомов разных масс могут происходить с различными амплитудами u_1 и u_2 , решение этой системы уравнений будем искать в следующем виде:

$$u_{2n} = u_1 e^{i(2nak - \omega t)} \text{ — для легких атомов.}$$

$$u_{2n+1} = u_2 e^{i((2n+1)ak - \omega t)} \text{ — для тяжелых атомов. (****)}$$

Подставим такие решения в уравнения движения и сократив общий множитель $e^{i(2nak - \omega t)}$ в каждом из уравнений, получим систему линейных однородных уравнений относительно u_1 и u_2 :

$$\begin{aligned} (2\beta - m\omega^2) u_1 - 2\beta \cos ka u_2 &= 0 \\ -2\beta \cos ka u_1 + (2\beta - M\omega^2) u_2 &= 0 \end{aligned}$$

Система линейных однородных уравнений будет иметь ненулевое решение в том случае, если определитель равен нулю.

$$\begin{vmatrix} (2\beta - m\omega^2) & (-2\beta \cos ka) \\ (-2\beta \cos ka) & (2\beta - M\omega^2) \end{vmatrix} = 0$$

Отсюда получаем уравнение, связывающее частоту ω и волновое число k :

$$\omega^4 - 2\beta \left(\frac{m+M}{mM} \right) \omega^2 + \frac{4\beta^2}{mM} \sin^2 ka = 0$$

Корни этого биквадратного уравнения

$$\omega^2 = \beta \left(\frac{m+M}{mM} \right) \pm \beta \sqrt{\left(\frac{m+M}{mM} \right)^2 - \frac{4}{mM} \sin^2 ka}$$

Отрицательные значения ω не имеют физического смысла, поэтому отсюда следует, что каждому волновому числу k соответствуют два значения ω , а следовательно и две моды колебаний типа (****).

Итак, решение задачи о колебаниях атомов двух сортов в цепочке, приводит к двум кривым зависимости ω от k , которые получили название двух ветвей закона дисперсии (смотри рис. 35).

Нижнюю кривую называют *акустической ветвью*, верхнюю — *оптической*.

Нижняя ветвь ведет себя аналогично кривой для одноатомной цепочки, достигая значения

$$\omega_2 = \sqrt{\frac{2\beta}{M}} \text{ на границах зоны Бриллюэна } k = \pm \frac{\pi}{2a}.$$

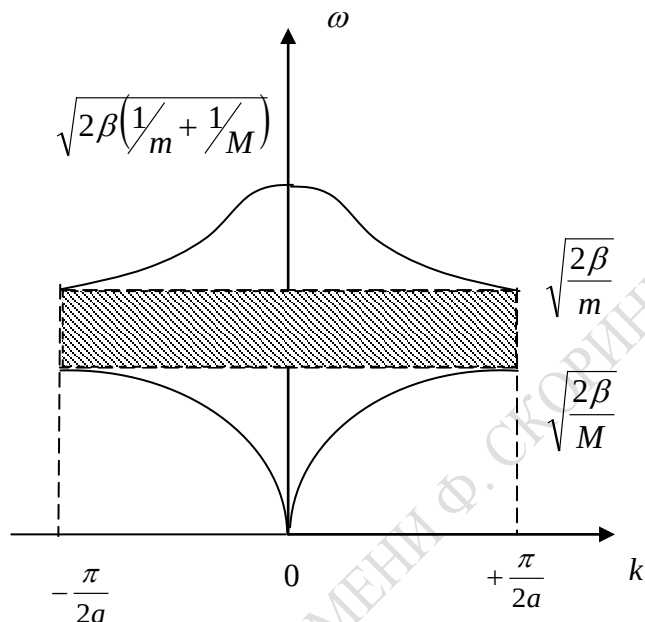


Рисунок 35 – Решение задачи о колебаниях атомов двух сортов в цепочке

Верхняя ветвь начинается при $k=0$ от максимального значения частоты $\omega_1 = \sqrt{2\beta\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M}\right)}$, которая с ростом k опускается вниз, достигая при $k = \pm \frac{\pi}{2a}$ значения $\sqrt{\frac{2\beta}{m}}$. Эту ветвь называют оптической, так как длинноволновые оптические моды в ионных кристаллах могут взаимодействовать с электромагнитным излучением.

Как видно из рисунка 35, две ветви разделены полосой запрещенных частот (заштрихована) т.е. в области $\sqrt{\frac{2\beta}{M}} < \omega < \sqrt{\frac{2\beta}{m}}$ уравнения движения не имеют решения. Однако если в цепочке заменить, например, один или несколько атомов массы M на атомы массы m , т.е. ввести в структуру дефекты, то в

запрещенной области частот появятся решения, которые называют локальными модами.

Проанализируем эти ветви (найдем физический смысл):

В уравнениях описывающих движение легких и тяжелых атомов u_1 и u_2 – это амплитуды колебаний частиц.

1) Если рассмотреть нижнюю ветвь колебаний, то для нее $u_1 = u_2$, то есть амплитуды колебаний легких и тяжелых частиц будут равны (рис. 36). Отсюда следует, что для нижней ветви спектра, колебания (как самих атомов, так и их центр масс), смещается синхронно с одинаковыми амплитудами. То есть фактически для нижней ветви спектр колебаний будет представлять синусоиду, в которой смещаются вверх – вниз синхронно легкие и тяжелые атомы и соответственно их центры масс. Такие закономерности присущи акустическим колебаниям, поэтому нижняя ветвь колебания называется акустической.

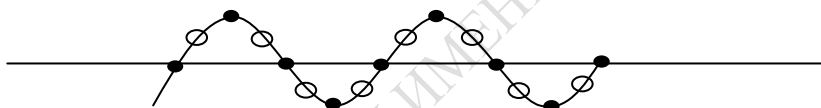


Рисунок 36 – Спектр колебаний нижней ветви (акустической)

2) Рассмотрим верхнюю ветвь колебаний. Для нее $u_1/u_2 = -m/M$ т.е. как колебания легких и тяжелых частиц происходят в противофазе, причем центр масс не меняет своего положения. Качественно это можно представить следующим образом:

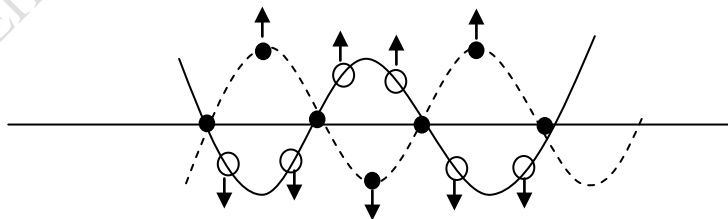


Рисунок 37 – Спектр колебаний верхней (оптической)

Одна ветвь для легких, а другая для тяжелых частиц.

Такие закономерности колебаний присущи колебаниям оптического диапазона. Поэтому верхняя ветвь называется оптической (рис. 37).

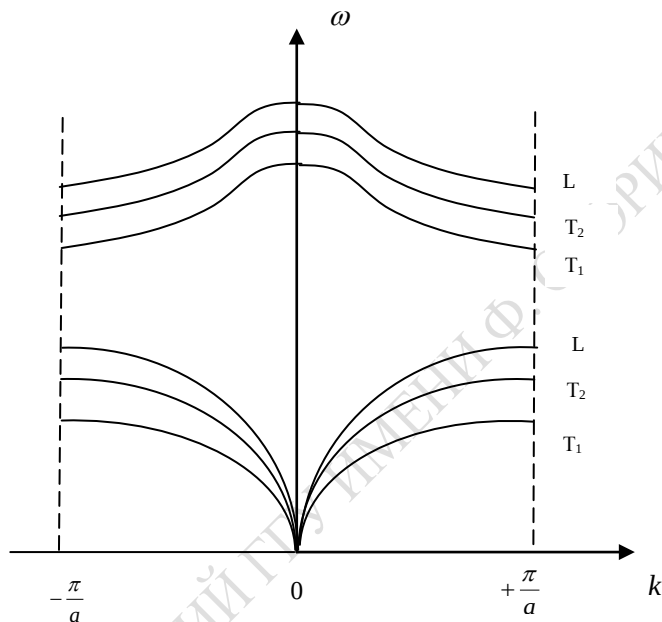


Рисунок 38 – Дисперсионные кривые для трехмерной решетки: T_1 и T_2 – кривые соответствуют поперечным, L – продольным модам

Таким образом, для цепочки атомов 2-х сортов мы получили закон дисперсии в виде 2-х ветвей (оптической и акустической). Частота оптических колебаний слабо зависят от квазиволнового числа k , а для акустической ветви эта зависимость более сильная. Естественно предположить, что с усложнением модели, с точки зрения количества атомов и обобщение на 3-х мерный случай (рис. 38), спектр колебания также будет представлять набор ветвей колебаний (часть акустических, часть оптических). В частности, будут

существовать продольные и поперечные акустические и оптические ветви. Спектр колебания реальных материалов в принципе также может быть представлен в виде ветвей колебаний, что соответствует экспериментальным данным.

5.4 Фононы

Колебания передаются от частицы к частице и распространяются в виде волн. Всякое колебание можно разложить на два поперечных и одно продольное. Любое сложное (не синусоидальное) колебание можно представить в виде суммы синусоидальных колебаний разных периодов и амплитуд (метод Фурье). Таким образом, в кристалле установится система продольных и поперечных синусоидальных волн. Полное число независимых волн в кристалле равно утроенному числу узлов кристаллической решетки. Эти продольные и поперечные волны доходят до поверхности кристалла, отражаются от нее и, налагаясь на встречные волны,

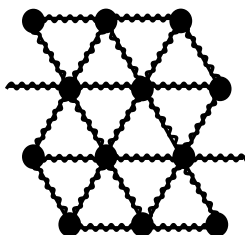


Рисунок 39 – Кристаллическая решетка

образуют сложную систему стоячих волн (смотри рис. 39). Аналогично тому, как в струне, закрепленной на концах, могут возникать стоячие волны вполне определенных длин (в длине струны должно укладываться целое число полуволн), в кристалле тоже устанавливаются серии дискретных стоячих волн, связанные с размерами кристалла и с его упругими свойствами.

Механизм этих тепловых упругих волн в кристаллах аналогичен механизму звуковых волн, поэтому их обычно

называют акустическими волнами. Диапазон частот тепловых волн очень широк — от звуковых частот (10^2 — 10^3) до 10^{13} Гц*. Границы спектра тепловых волн простых (атомных) кристаллов можно определить, исходя из того, что самая длинная волна $\lambda_{\text{макс}} = 2L$, где L — наибольший линейный размер тела, а самая короткая — $\lambda_{\text{мин}} = 2a$, где a — параметр атомной решетки.

Скорость распространения тепловых волн совпадает со скоростью распространения звука. Энергия распределяется между всеми видами волн, но большая часть ее приходится на короткие волны.

Теория тепловых упругих волн в кристаллах была разработана голландским физиком Дебаем в 1912 г.

Подобно энергии электромагнитных волн, энергия тепловых акустических волн тоже квантована. Аналогично кванту световой энергии фотону, квант звуковой энергии назван фононом. Энергия фонона выражается произведением постоянной Планка на частоту:

$$E = h\nu$$

где E — энергия фонона, h — постоянная Планка, ν — частота колебания.

Фононы относятся к категории квазичастиц. Основное отличие квазичастиц от обычных частиц (электронов, протонов, нейтронов, фотонов) заключается в том, что квазичастицы не могут существовать в вакууме: для своего возникновения и существования они нуждаются в некоторой вещественной среде.

Квазичастицы — фононы являются элементарными носителями движения в системе частиц, входящих в кристаллическую решетку и связанных друг с другом силами взаимодействия.

В газах частицы одновременно выполняют две функции: они являются элементарными «кирпичиками» самого вещества газа, т. е. выполняют функцию структурных единиц системы, и одновременно являются элементарными носителями движения в этой системе. В твердом теле две эти функции разделяются: атомы, молекулы или ионы представляют собой структурные единицы твердого тела, а квазичастицы — фононы — структурные единицы движения в твердом теле. Фононы,

распространяясь в кристалле, рассеиваются при встрече друг с другом и с дефектами решетки.

По квантовой механике частицы не могут находиться в покое даже при абсолютном нуле, так как это противоречит принципу неопределенности. По принципу неопределенности

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq h,$$

где Δp — неопределенность в определении импульса частицы, Δx — неопределенность в определении ее координаты, h — постоянная Планка.

Если частица покоится, то ее координаты точно фиксированы и $\Delta x = 0$, но тогда неопределенность в импульсе частицы будет бесконечно большой, т. е. частица будет обладать большой кинетической энергией. Это противоречие позволяет сделать заключение, что самое низкое энергетическое состояние тела при $T = 0^\circ \text{ К}$ тоже будет особым состоянием движения — так называемое нулевое движение. Особенность нулевого движения состоит в том, что оно не имеет дискретных характеристик, квазичастицы при этом как бы отсутствуют.

Свойства твердого тела определяются не только свойствами его частиц и квазичастиц, но и характером нулевого движения. Совокупность динамических свойств квазичастиц в кристалле и характер его основного состояния (нулевого движения) образует то, что принято называть энергетическим спектром твердого тела.

Энергетический спектр фононов можно установить, изучая неупругое рассеяние медленных (тепловых) нейтронов на фононах решетки.

Дискретность (квантовый характер) дебаевских тепловых волн проявляется при температурах ниже характеристической температуры Дебая Θ , определяемой соотношением

$$\Theta = h \nu_{\text{макс}} / k (*)$$

где $\nu_{\text{макс}}$ — максимальная частота тепловых колебаний частиц, свойственных данному твердому телу, k — постоянная Больцмана. Сущность характеристической температуры Θ можно пояснить следующими рассуждениями. Из классической теории газовых теплоемкостей известно, что средняя

кинетическая энергия теплового движения молекулы, приходящаяся на одну степень свободы равна $1/2kT$.

В колебательном тепловом движении узлов кристаллической решетки средние значения кинетической и потенциальной энергии одинаковы, следовательно, полная энергия, приходящаяся на одну степень свободы, будет вдвое больше, т. е. равна kT . Когда средняя энергия, приходящаяся на одну степень свободы, будет значительно превосходить максимальную энергию фононов ($h\nu_{\text{макс}}$), тогда могут возбуждаться колебания любых возможных для данного твердого тела частот, и квантовый характер тепловых волн не проявляется. Если же энергия kT при низких температурах становится меньше энергии фононов максимальной частоты ($h\nu_{\text{макс}}$), то тогда высокочастотные колебания уже не могут быть возбуждены. Таким образом, температурным рубежом, ниже которого начинает проявляться квантовый характер тепловых волн, является характеристическая температура Дебая.

Дебаевская температура зависит от величины сил связи между узлами кристаллической решетки и является параметром твердого тела, который фигурирует в описании ряда свойств твердого тела (электропроводность, теплопроводность и др.). Для большинства веществ дебаевская температура лежит в пределах 300—800° С, но есть такие вещества, для которых она значительно выше. Например, у алмаза характеристическая температура около 2000° С.

5.5 Квантовый характер колебаний решетки

Энергия колебаний решетки, или энергия упругой волны, является квантовой величиной. Квант энергии упругой волны называется фононом, который назван так по аналогии с фотоном — квантом энергии электромагнитной волны. Вспомним вначале историю возникновения понятия «фотон». Почти все концепции, используемые в применении к фотонам, например концепция корпускулярно-волнового дуализма, в равной степени хорошо подходят и к фононам. Звуковые волны в

кристаллах можно рассматривать как распространение фононов. Тепловые колебания атомов в кристаллах можно рассматривать как термическое возбуждение фононов, по аналогии с термическим возбуждением фотонов, из которых состоит излучение абсолютно черного тела.

Квантовая теория возникла в 1900 г., когда Макс Планк показал, что квантованием энергии можно было бы объяснить экспериментально наблюдаемую зависимость от частоты энергии электромагнитного излучения абсолютно черного тела при тепловом равновесии. Планк предположил, что энергия каждого вида колебаний электромагнитного поля в полости пропорциональна величине $h\nu$. Энергия одного фотона равна $\varepsilon = h\nu$. Тогда энергия n фотонов в моде колебаний частоты ν равна

$$\varepsilon = nh\nu \quad (5.1)$$

где n — положительное целое число или нуль, а постоянная h (названная впоследствии постоянной Планка) имеет величину $6,6262 \cdot 10^{-27}$ эрг·сек (1 эрг·сек — в СИ равен 10^{-34} Дж·сек). Для удобства в (5.1) не включен нулевой член $\frac{1}{2}h\nu$; однако это не меняет дела.

Соотношение (5.1) чаще записывается через угловую частоту:

$$\varepsilon = \hbar n\omega$$

где $\omega \equiv 2\pi\nu$ — угловая частота,

$$\hbar \equiv \frac{h}{2\pi} \approx 1,054 \cdot 10^{-27} \text{ эрг·сек.}$$

С одной стороны, из многочисленных дифракционных экспериментов следует, что электромагнитное поле обладает многими свойствами волн, а с другой стороны, из планковского закона распределения энергии излучения по частоте следует, что энергия электромагнитного поля является квантованной. Аналогичная ситуация существует и в случае упругих волн.

Первым экспериментальным доказательством квантования энергии упругих волн явилось наблюдение того, что вклад решетки в теплоемкость твердых тел всегда приближается к

нулю по мере того, как температура стремится к нулю; это можно было объяснить только предположением, что энергия колебаний решетки квантуется.

Рентгеновские лучи и нейтроны испытывают неупругое рассеяние при взаимодействии с кристаллами, в результате чего энергия и импульс изменяются таким образом, что эти изменения соответствуют возникновению или поглощению одного или более фононов. Точное измерение эффектов, связанных с такими процессами, позволяет определить свойства отдельных фононов и в частности установить зависимость частоты от волнового вектора, т. е. закон дисперсии.

5.6 Импульс фонона

Фонон с волновым вектором K взаимодействует с другими частицами или полями так, как если бы он имел импульс $\hbar K$. В действительности фонон в решетке не имеет импульса. Только фонон с волновым вектором $K=0$ имеет физически существующий импульс для типа колебания, соответствующего равномерному перемещению системы. Однако для большинства практических целей поведение фонона можно рассматривать так, как если бы он обладал импульсом $\hbar K$. Иногда $\hbar K$ называют квазиимпульсом.

Лекция 6

Магнитные свойства твердых тел

- 6.1 Орбитальный, магнитный и механический момент электрона
- 6.2 Гиромангнитные опыты
- 6.3 Влияние магнитного поля на орбитальное движение электрона. Диамагнетизм
- 6.4 Парамагнетизм
- 6.5 Диамагнетики и парамагнетики
- 6.6 Ферромагнетизм. Спиновая природа ферромагнетизма
- 6.7 Доменная структура ферромагнетиков
- 6.8 Причины возникновения доменов
- 6.9 Экспериментальное наблюдение доменов
- 6.10 Магнитострикция
- 6.11 Антиферромагнетизм
- 6.12 Ферримагнетизм. Ферриты

Все вещества в природе по магнитным свойствам подразделяются на пять видов: диамагнетики, парамагнетики, ферромагнетики, антиферромагнетики и ферримагнетики (ферриты).

Магнитную активность проявляют все вещества без исключения, поэтому естественно предположить, что магнитные свойства вещества определяются элементарными частицами, входящими в состав каждого атома. Такими одинаковыми для всех атомов частицами являются электроны, протоны и нейтроны. Исследования показали, что магнитные моменты протона и нейтрона почти на три порядка ниже наименьшего магнитного момента электрона, поэтому в первом приближении можно пренебречь магнитным моментом ядра, состоящего из протонов и нейтронов, и полагать, что магнитные свойства атома целиком определяются электронами. Это положение является фундаментальным в электронной теории магнетизма, которая общепринята в учении о магнетизме.

Всякий атом представляет собой динамическую систему, состоящую из ядра и электронного облака. Каждый электрон

обладает определенным спиновым магнитным моментом $P_{\text{сп}}$, кроме того, движение электрона по некоторой замкнутой орбите внутри атома создает так называемый орбитальный магнитный момент $P_{\text{орб}}$. Следовательно, полный магнитный момент атома $P_{\text{ат}}$ будет представлять геометрическую сумму орбитальных и спиновых магнитных моментов электронов, принадлежащих данному атому

$$P_{\text{AT}} = \sum_z P_{\text{орб}} + \sum_z P_{\text{сп}}$$

где z — число электронов в атоме.

Рассмотрим процессы в атомах, молекулах и кристаллах, которые определяют принадлежность данного вещества к одному из пяти видов магнетиков. Для этого выясним сначала соотношение между магнитным и механическим моментами электрона.

6.1 Орбитальный, магнитный и механический момент электрона

Воспользуемся для решения этого вопроса полуклассической моделью атома водорода, предложенной Бором.

Электрон, вращающийся вокруг ядра по одной из боровских орбит с частотой ν , по своему магнитному действию эквивалентен круговому току $I = q_e \nu$ (q_e — заряд электрона). Магнитный момент этого тока и есть орбитальный магнитный момент электрона:

$$P_{\text{орб}} = \mu I S = \mu q_e \nu S,$$

где S — площадь орбиты электрона, μ — магнитная проницаемость вакуума.

В системе СИ магнитная проницаемость вакуума равна единице (безразмерной), поэтому для вакуума формула орбитального магнитного момента может быть упрощена:

$$P_{\text{орб}} = q_e \nu S \quad (6.1)$$

По первому постулату Бора, момент количества движения электрона на орбите $L_{\text{орб}}$ должен быть кратен $h/2\pi$, т. е.

$$L_{орб} = mvr = n \frac{h}{2\pi} \quad (6.2)$$

где m — масса электрона, r — радиус боровской орбиты, v — скорость движения электрона по орбите, h — постоянная Планка, n — целое число ($n = 1, 2, 3, \dots$).

Зная, что $v = \omega r$ (ω — угловая скорость движения электрона) и что $\omega = 2\pi\nu$, можно записать

$$L_{орб} = mvr = mr^2\omega = 2\pi r^2 m\nu = 2\pi m\nu S \quad (6.3)$$

где $S = \pi r^2$ — площадь, охватываемая орбитой электрона. Из выражений (6.2) и (6.3) следует $2\pi m\nu S = nh/2\pi$, откуда

$$S = \frac{nh}{4\pi m\nu} \quad (6.4)$$

Подставив значение S из выражения (6.4) в формулу (6.1), получим

$$P_{орб} = q_e v \frac{nh}{4\pi m\nu} = n \frac{q_e}{2m} \frac{h}{2\pi} = n \frac{q_e}{2m} h \quad \text{изменить } h \quad (6.5)$$

Знаком $\hbar$ принято обозначать отношение $\frac{h}{2\pi}$:

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = \frac{6,62 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек}}{2\pi} = 1,054 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{сек}$$

Наименьшее возможное значение орбитального магнитного момента атома с одним электроном будет при $n = 1$ (электрон движется по первой орбите). Этот элементарный магнитный момент называется *магнетон Бора* и обозначается P_B

$$P_B = \frac{q_e}{2m} \hbar \quad (6.6)$$

Найдем численное значение магнетона Бора;

$$q_e = 1,6 \cdot 10^{-20} \text{ СГСМ}, m = 9,1 \cdot 10^{-28} \text{ г};$$

$$P_B = \frac{1,6 \cdot 10^{-20} \text{ СГСМ} \cdot 1,054 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек}}{2 \cdot 9 \cdot 10^{-28} \text{ г}} = 9,27 \cdot 10^{-21} \text{ эрг} \cdot \text{гс}^{-1}$$

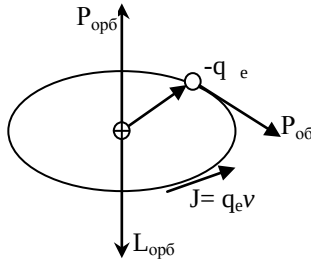


Рисунок 40 – Расчет величины магнетона Бора

На рисунке 40 знак заряда электрона учтен при выборе направления тока, эквивалентного вращательному движению электрона. Вращаясь по орбите, электрон обладает моментом количества движения L_{orb} , направление которого показано на рисунке 37.

Векторы P_{orb} и L_{orb} жестко связаны и всегда противоположны (рис. 40) (так как направление тока противоположно направлению движения электрона), поэтому поворот одного из векторов обязательно сопровождается таким же поворотом другого вектора.

Отношение магнитного момента к механическому называется гиромагнитным отношением, обозначим его Γ_{orb} .

Найдем отношение

$$\Gamma_{orb} = \frac{P_{orb}}{L_{orb}}$$

поделив выражение (6.1) на выражение (6.3):

$$\Gamma_{orb} = \frac{P_{orb}}{L_{orb}} = \frac{q_e v S}{2 m v S} = \frac{q_e}{2 m} \quad (6.7)$$

В формулу (6.7) не входит номер орбиты электрона n . Следовательно, орбитальное гиромагнитное отношение одинаково для любой электронной орбиты и равно $q_e/2m$.

Формула (6.7) выведена для круговой орбиты электрона, но можно доказать, что она справедлива и для любой эллиптической орбиты.

Кроме орбитального движения, электрон обладает еще и *спином*, которому тоже присущи магнитный и механический моменты. Но спиновое гиромангнитное отношение оказалось отличным от орбитального. Спиновое гиромангнитное отношение можно найти из так называемых гиромангнитных опытов.

6.2 Гиромангнитные опыты

1. Опыт Барнетта (1909 г.) — механомангнитное явление.

Если взять небольшой железный цилиндр и привести его в быстрое вращение вокруг своей оси, то он намагничивается. Независимо от ориентации цилиндра в магнитном поле Земли, на том конце его, где видно вращение по часовой стрелке, всегда получается северный полюс. Интенсивность намагничивания железного цилиндра за счет эффекта Барнетта мала: при частоте вращения 100 оборотов в секунду величина напряженности эквивалентного намагничивающего поля составляет примерно 10^{-4} э (в 10^3 раз меньше напряженности земного магнитного поля). Поэтому наблюдать явление удалось только на сильно магнитных телах — ферромагнетиках.

Причиной эффекта Барнетта является то обстоятельство, что любая частица вещества, обладающая магнитным моментом, обладает также и определенным моментом количества движения. Оба эти момента, как было показано ранее на примере орбитального движения электрона, жестко связаны друг с другом. При вращении цилиндра «электронные волчки» будут стремиться, подобно гироскопам, ориентироваться так, чтобы их моменты количества движения были параллельны оси вращения цилиндра. Такая упорядоченная ориентация моментов количества движения вызовет соответствующее упорядочение и магнитных моментов, т. е. приведет к намагничиванию железного цилиндра.

2. Опыт Эйнштейна и де Гааза (1915 г.) — магнитомеханическое явление.

Железный цилиндр подвешивается на тонкой кварцевой нити по оси соленоида. Если через соленоид пропустить ток, то цилиндр намагнитится, т. е. элементарные магнитные моменты

получат упорядоченную ориентацию. Такую же ориентацию получают и элементарные моменты количества движения «электронных волчков». Разница будет заключаться только в том, что моменты количества движения будут ориентированы в противоположную сторону по отношению к ориентации магнитных моментов. Геометрическая сумма этих упорядоченных моментов количества движения L_i составит некоторый результирующий момент $L_{рез}$, направленный по оси цилиндра. Но по закону сохранения момента количества движения железный цилиндр, находящийся в начале опыта в состоянии покоя, должен приобрести момент количества движения, равный по величине $L_{рез}$ и направленный в противоположную сторону, т. е. цилиндр должен вращаться в направлении, противоположном направлению вращения «электронных волчков», пока энергия импульса этого вращающего момента не израсходуется на преодоление сопротивления упругой кварцевой нити подвеса.

При перемене направления тока в соленоиде цилиндр будет вращаться в другую сторону. Возникшая при этом угловая скорость вращения железного цилиндра очень мала. Так, при диаметре железного цилиндра в несколько миллиметров и при напряженности магнитного поля соленоида порядка 1000 э $\omega \approx 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$

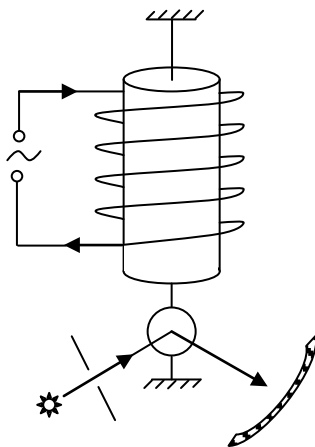


Рисунок 41 – Схема опыта Эйнштейна – де Гааза

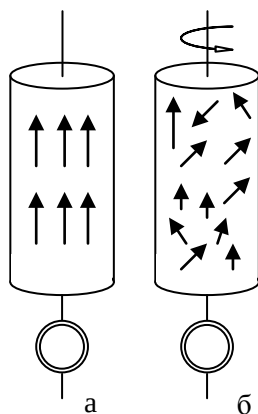


Рисунок 42 – Схема опыта А. Ф. Иоффе и П. Л. Капицы

Чтобы усилить этот тонкий эффект, Эйнштейн и де Гааз воспользовались явлением механического резонанса. Для этого на соленоид подается переменный ток, частота которого совпадает с частотой крутильных колебаний системы (рисунок 41).

По максимальному углу закручивания нити (его измеряют по отклонению светового луча, отраженного зеркалом $\mathcal{Z}$, прикрепленным к нити) можно определить момент количества движения цилиндра, равный сумме моментов количества движения «электронных волчков». Измеряя намагниченность железного цилиндра, можно найти суммарный магнитный момент электронов. Поделив последнюю величину на первую, получим гиромагнитное отношение $\Gamma_{\text{сп}}$. В результате опытов Эйнштейна и де Гааза ожидалось получить уже известную величину орбитального гиромагнитного отношения $q_e/2m$. Из опыта же была получена величина, вдвое большая ожидаемой. Это расхождение эксперимента с теорией оставалось загадкой для физиков около 10 лет. Истолковать его удалось, лишь «наделив» электрон спиновым магнитным и механическим моментом.

Полученное из опыта Эйнштейна и де Гааза гиромагнитное отношение является спиновым гиромагнитным отношением.

Такая же величина гиромагнитного отношения получена в опытах А. Ф. Иоффе и П. Л. Капицы (1917 г.). Идея этих опытов поясняется рисунок 43. Намагниченный железный стержень подвешивается на нити и быстро нагревается до температуры, при которой состояние намагниченности исчезнет (такая температура называется точкой Кюри). В намагниченном стержне «электронные волчки» ориентированы вдоль оси стержня (рисунок 42, а), следовательно, они обладают некоторым суммарным моментом количества движения $L_{рез}$. При размагничивании (рисунок 42, б) происходит дезориентация осей «электронных волчков», следовательно, утрачивается и суммарный момент количества движения «волчков» $L_{рез}$. По закону сохранения момента количества движения железный стержень при размагничивании приобретает импульс вращения, соответствующий величине $L_{рез}$, что и обнаруживается на опыте.

Таким образом, гиромагнитные опыты (сейчас гиромагнитное отношение определяется более тонким радиоспектроскопическим методом), неоднократно повторенные многими учеными, показали, что основным фактором магнетизма в железе является не орбитальное движение электронов вокруг ядер атомов, а их спин.

Величина спинового гиромагнитного отношения вдвое больше Γ_{orb}

$$\Gamma_{сп} = 2\Gamma_{orb} = \frac{q_e}{m}$$

Вначале элементарное представление о спине связывалось с вращением электрона вокруг собственной оси, но такая модель спина оказалась неверной.

В настоящее время доказано, что электрон обладает некоторым магнитным моментом $P_{сп}$ и механическим моментом количества движения $L_{сп}$. Это такие же неотъемлемые свойства электрона, как его заряд и масса. Спином электрона объясняются многие важные закономерности физики: распределение электронов по энергетическим состояниям и в связи с этим по оболочкам в атомах, тонкая структура спектральных линий, магнитные свойства ферромагнетиков.

Из эксперимента найдено, что спиновый магнитный момент равен магнетону Бора

$$P_{cn} = P_B = \frac{q_e \hbar}{2m}$$

Зная Γ_{cn} и P_{cn} , найдем L_{cn} :

$$L_{cn} = \frac{P_{cn}}{\Gamma_{cn}} = \frac{q_e \hbar}{2m} : \frac{q_e}{m} = \frac{1}{2} \hbar \quad (6.8)$$

Важнейшей особенностью спина электрона является то, что в магнитном поле спин может быть ориентирован только двумя способами: либо параллельно напряженности поля

$$(L_{cn} = +\frac{1}{2} \hbar ; L_{cn} = -P_B)$$

либо антипараллельно

$$(L_{cn} = -\frac{1}{2} \hbar ; P_{cn} = +P_B)$$

Прямым экспериментальным доказательством этого являются опыты Штерна и Герлаха.

6.3 Влияние магнитного поля на орбитальное движение электрона. Диамагнетизм

Рассмотрим, какие изменения произойдут в орбитальном движении электрона при наложении внешнего магнитного поля. Пусть (для простоты) электрон в атоме водорода движется по круговой орбите, плоскость которой перпендикулярна направлению внешнего магнитного поля. Если электрон движется по часовой стрелке (рис. 43), то направление вектора P_{orb} совпадает с H .

При отсутствии внешнего магнитного поля кулоновская сила взаимодействия между электроном и ядром (F_K) является центростремительной силой. Под действием этой силы электрон будет вращаться с угловой скоростью ω , следовательно $F_K = m\omega^2 r$,

где r — радиус орбиты электрона.

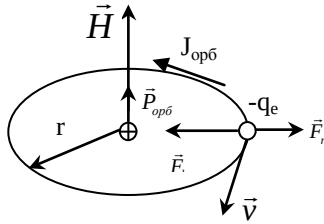


Рисунок 43 – Движение электрона в атоме водорода по круговой орбите, плоскость которой перпендикулярна направлению внешнего магнитного поля

При включении внешнего магнитного поля на электрон, кроме кулоновской силы, будет действовать сила Лоренца $F_L = q_e v H$, (здесь, как и в формуле (6.1), опущен множитель $\mu = 1$), направленная (применительно к случаю, изображенному на рисунке 43) по радиусу от центра. В этом случае центростремительная сила будет равна разности $F_K - F_L$, что скажется на изменении угловой скорости на величину $\Delta\omega$, которая нас и будет интересовать.

Математически это выразится так:

$$mr(\omega + \Delta\omega)^2 = F_K - q_e v H, \quad (6.9)$$

или

$$mr\omega^2 + 2mr\omega\Delta\omega + mr\Delta\omega^2 = F_K - q_e v H$$

Учитывая, что $mr\omega^2 = F_K$, $r\omega = v$ и что слагаемым, содержащим $\Delta\omega^2$, можно пренебречь, так как $\Delta\omega^2 \ll \Delta\omega$, получим

$$\Delta\omega = -\frac{q_e v H}{2m} \quad (6.10)$$

(В формулах (6.10) и (6.11) следует брать абсолютное (положительное) значение заряда электрона, так как знак заряда электрона учтен при выборе направления лоренцовой силы).

Таким образом, видно, что в случае, когда плоскость орбиты электрона перпендикулярна H , а направление вращения электрона таково, что вектор $P_{орб}$ направлен в ту же сторону, что и вектор H (рис. 44 соответствует этому случаю), действие внешнего магнитного поля сводится к замедлению

вращательного движения электрона на величину $\Delta\omega$, определяемую формулой (6.10).

Если же движение электрона противоположно тому направлению, которое показано на рисунке 44, то сила Лоренца будет направлена по радиусу не от центра, а к центру. Формула (6.9) примет вид

$$mr(\omega + \Delta\omega)^2 = F_K + q_e vH$$

и $\Delta\omega$ будет иметь положительное значение, т. е. наложение внешнего магнитного поля в этом случае вызовет убыстрение орбитального движения электрона.

Разобранный случай (плоскость орбиты электрона перпендикулярна H) является частным случаем теоремы Лармора.

Теорема Лармора рассматривает общий случай действия внешнего магнитного поля на орбитальное движение электрона при произвольной ориентации плоскости орбиты относительно вектора H . Не приводя доказательства теоремы Лармора, изложим ее содержание.

Если орбита электрона расположена так, что вектор орбитального магнитного момента электрона $P_{\text{орб}}$ (а он всегда перпендикулярен плоскости орбиты) составляет угол α с направлением внешнего магнитного поля H (рис. 44, а), то влияние поля будет более сложным, чем в рассмотренном ранее частном случае.

На замкнутый ток в магнитном поле действует пара сил. В рассматриваемом общем случае пара сил будет действовать на орбиту электрона и вызовет, как показал Лармор, прецессионное движение орбиты электрона вокруг направления H , при котором вектор $P_{\text{орб}}$ будет описывать конус. Угловая скорость этого прецессионного движения определяется формулой

$$\omega_L = -\frac{q_e H^*}{2m} \quad (6.11)$$

где ω_L — угловая скорость ларморовской прецессии.

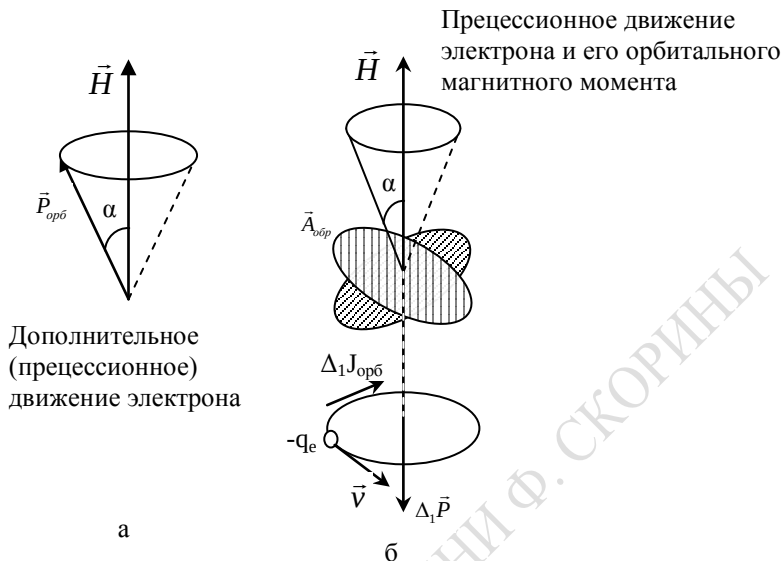


Рисунок 44 – Прецессионное движение электрона и его орбитального магнитного момента

Теорема Лармора формулируется так: единственным результатом влияния магнитного поля на электронную орбиту является прецессия орбиты и вектора $P_{орб}$ с угловой скоростью Лармора ω_L вокруг оси, проходящей через центр орбиты и параллельной вектору напряженности поля H .

Орбитальный магнитный момент электрона, определяемый формулой (6.1), может быть представлен так:

$$P_{орб} = q_e v S = q_e \frac{\omega}{2\pi} \cdot \pi r^2 = \frac{q_e r^2}{2} \omega \quad (6.12)$$

При наложении внешнего магнитного поля напряженностью H $P_{орб}$ претерпит изменение на величину $\Delta_1 P$, обусловленное изменением угловой скорости электрона на $\Delta\omega$:

$$\Delta_1 P = \frac{1}{2} q_e r^2 \cdot \Delta\omega = \frac{1}{2} q_e r^2 \omega_L = -\frac{q_e \vec{r}^2 H}{4m} \quad (6.13)$$

так как $\Delta\omega = \omega_L$.

В формуле (6.12) через r обозначался радиус орбиты электрона. В более общем случае, когда орбита электрона не перпендикулярна H , r представляет собою радиус окружности являющейся проекцией траектории прецессионного движения электрона на плоскость, перпендикулярную H (рис. 44, б). Иначе говоря, в формуле (6.13) r^2 — есть средний квадрат расстояния электрона от оси Z , если полагать, что начало координат системы отсчета совпадает с ядром атома, а ось Z параллельна H .

Дополнительный орбитальный магнитный момент $\Delta_I P$ является результатом прецессионного движения орбиты электрона, которое сводится к изменению орбитального тока электрона на величину

$$\Delta_I I_{\text{орб}} = q_e v_L = q_e \frac{\omega_L}{2\pi} = -\frac{q_e^2 H}{4\pi m} \quad (6.14)$$

Направление $\Delta_I I_{\text{орб}}$ и $\Delta_I P$ показаны на рисунке 44, б.

Знак минус в формуле (6.14) показывает, что наведенный внешним полем орбитальный магнитный момент электрона всегда направлен противоположно вектору H , следовательно, он вызывает намагничивание среды в направлении, противоположном направлению внешнего поля. Это и есть диамагнитный эффект, присущий всем атомам.

Магнитная восприимчивость для диамагнитного эффекта определяется формулой

$$k_m = -\frac{zn_0 q_e^2 \bar{r}^2}{6m} \quad (6.15)$$

(число атомов в единице объема $n_0 = \rho N_A / A$ (N_A — число Авогадро, A — атомный вес, ρ — плотность)).

Все величины, входящие в правую часть формулы (6.15), положительны, следовательно, для диамагнитного эффекта k_m — всегда существенно отрицательная величина: $k_m < 0$. Поэтому магнитная проницаемость диамагнитного вещества меньше магнитной проницаемости вакуума

$$\mu = (1 + 4\pi k_m) < 1$$

Из формулы (6.15) следует, что магнитная восприимчивость диамагнетиков не зависит ни от температуры, ни от напряженности поля и пропорциональна порядковому номеру

элемента Z. Независимость диамагнитной восприимчивости от температуры определяется тем, что механизм намагничивания диамагнетиков обусловлен изменением внутриатомного движения электронов (ларморовская прецессия), на которое тепловое движение почти не оказывает влияния.

Поскольку орбитальное движение электронов присуще всем атомам и молекулам, кажется, что все вещества должны быть диамагнитными. На самом же деле вопрос значительно сложнее.

Хотя диамагнитный эффект свойственен всем атомам, но величина его мала, и он может быть обнаружен лишь в том случае, если не подавляется более сильным парамагнитным эффектом.

К этому вопросу еще возвратимся после изложения материала о сущности парамагнетизма.

6.4 Парамагнетизм

Если полный магнитный момент атома или молекулы при отсутствии внешнего магнитного поля отличен от нуля, то каждый атом (или молекула) будет вести себя, как элементарный магнетик. Очевидно, что наложение внешнего магнитного поля способствует упорядоченной ориентации элементарных магнитных моментов по направлению поля. Тепловое движение, наоборот, будет стремиться нарушить создаваемую полем упорядоченную ориентацию. В результате борьбы двух этих противоположных тенденций установится подвижное равновесие с определенной степенью упорядоченности ориентации магнитных моментов атомов или молекул.

Механизм этого парамагнитного эффекта, создающего намагниченность вещества в направлении внешнего поля, имеет полную аналогию с механизмом ориентационной (или дипольной) поляризации диэлектриков. Эта аналогия не случайна. Дело в том, что классическая теория парамагнетизма была создана Ланжевеном в 1905 г., а несколько позднее Дебай перенес представления этой теории на поляризацию диэлектриков.

Ланжевен рассматривал статистическую задачу о поведении молекулярных (атомных) токов в однородном магнитном поле.

Согласно теории Ланжевена, при отсутствии внешнего магнитного поля магнитные моменты отдельных атомов будут ориентированы беспорядочно. Причина этого в хаотичности теплового движения. Проекция магнитного момента атома на направление поля P_H определяется формулой

$$P_H = P_{AT} \cos \Theta$$

Через P_{AT} здесь обозначен магнитный момент атома, Θ — угол между P_{AT} и H . Вследствие хаотичности ориентации элементарных векторов P_{AT} среднее значение $\langle \cos \Theta \rangle$ будет равно нулю. Под действием внешнего магнитного поля произойдет частичная упорядоченность атомарных магнитных моментов. Поэтому $\langle \cos \Theta \rangle$ уже не будет равен нулю. Величина среднего значения $\langle \cos \Theta \rangle$, по Ланжевону, равна половине отношения потенциальной энергии атомарных магнетиков в поле ($\Pi = P_{AT}B = P_{AT}\mu H$) к кинетической энергии теплового движения $E_K = 3/2kT$

$$\overline{\cos \Theta} = \frac{1}{2} \frac{\Pi}{E_K} = \frac{1}{2} \frac{\mu P_{AT} H}{\frac{3}{2} kT} = \frac{P_{AT} H}{3kT} \quad (6.16)$$

так как $\mu = 1$.

Множитель kT определяет собою «разбрасывающее» действие теплового движения. Формула (6.16) остается справедливой при не слишком сильных полях (при очень больших значениях H наступает состояние магнитного насыщения, и закономерность формулы (6.16) нарушается).

Среднее значение проекции магнитного момента атома на направление H определится формулой

$$\bar{P}_H = P_{AT} \overline{\cos \Theta} = \frac{1}{3} \frac{P_{AT}^2 H}{kT}$$

Вектор намагниченности парамагнетика J (магнитный момент единицы объема) найдем, как произведение $\bar{P}_H$ на число атомов в единице объема n_0 :

$$J = \bar{P}_H n_0 = \frac{n_0 P_{AT}^2 H}{3kT} \quad (6.17)$$

Следовательно, для парамагнетиков

$$k_M = \frac{J}{H} = \frac{n_0 P_{AT}^2}{3k} \frac{1}{T} = \frac{C}{T} \quad (6.18)$$

где

$$C = \frac{n_0 P_{AT}^2}{3k}$$

— постоянная Кюри (она зависит от природы вещества). Закономерность

$$k_M = \frac{C}{T} \quad (6.19)$$

называется законом Кюри, а выражение (6.18) в целом — уравнением Ланжевена. По закону Кюри магнитная восприимчивость парамагнетика обратно пропорциональна абсолютной температуре. Вещества, подчиняющиеся закону Кюри, называют нормальными парамагнетиками. Для ряда парамагнетиков закон Кюри не соблюдается (для них имеет место более сложная зависимость магнитной восприимчивости от температуры).

Закон Кюри был найден экспериментально в 1895 г. (до построения теории Ланжевена). Теория Ланжевена дает теоретическое толкование этой закономерности.

6.5 Диамагнетики и парамагнетики

Диамагнитный эффект обусловлен действием внешнего магнитного поля на орбитальное движение электронов, следовательно, он свойственен всем атомам и молекулам. Парамагнитный же эффект проявляется лишь в веществах, у которых магнитный момент атома или молекулы отличен от нуля.

Из этих рассуждений следует, что диамагнитные свойства обязательно будут проявляться у тех веществ, у которых магнитный момент атома или молекулы равен нулю. Для осуществления этого требования нужно, чтобы все орбитальные и спиновые магнитные моменты были полностью скомпенсированы. Орбитальные магнитные моменты двух электронов будут скомпенсированы в том случае, если они одинаковы по величине и противоположны по направлению.

Аналогично можно пояснить и компенсацию спиновых магнитных моментов.

Зная, что в целиком заполненных электронных оболочках (K , L , M , N) всегда имеет место указанная компенсация, можно утверждать, что все благородные газы (He , Ne , Ar , Kr , Xe , Rn) будут диамагнетиками. Диамагнитными также будут многие ионы (Na^+ , Cl^-), электронная конфигурация которых такая же, как у благородных газов.

Для полной компенсации спиновых магнитных моментов внутри атома или молекулы должно быть четное число электронов. Однако ряду элементов, обладающих нечетным числом электронов (Cu^{29} , Ag^{47} , Sb^{51} , Bi^{83}), присущи диамагнитные свойства. Это объясняется тем, что в этих веществах парамагнитный эффект очень мал и не может подавить диамагнитный эффект. Кроме перечисленных веществ, диамагнитными свойствами обладают Pb , Zn , C , Hg , Si , Ge , S , CO_2 , H_2O , стекло, мрамор, большинство органических соединений.

Парамагнитными свойствами должны обладать все атомы и молекулы, имеющие нечетное число электронов, так как в этом случае полный магнитный момент системы не может быть равен нулю. Например, щелочные металлы (Na , K и др.), Al , окись азота (NO). Исключение из этого правила для Cu , Ag и других элементов пояснено выше. Кроме этого, парамагнетиками являются атомы и ионы с незаполненной внутренней оболочкой — элементы переходной группы периодической системы (Cr , Mn , Pt), редкоземельные элементы. Парамагнетиками являются также некоторые смешанные соединения, включая молекулярный кислород и органические бирадикалы. Молекула кислорода парамагнитна, так как в ней есть два неспаренных электрона. Магнитный момент молекулы кислорода равен 2,8 магнетона Бора.

Среди молекулярных соединений диамагнетики встречаются гораздо чаще, чем парамагнетики. Это объясняется тем, что большинство молекул содержит валентные связи, образованные парой электронов с антипараллельными спинами. У таких молекул обычно равен нулю как спиновый, так и орбитальный магнитный момент.

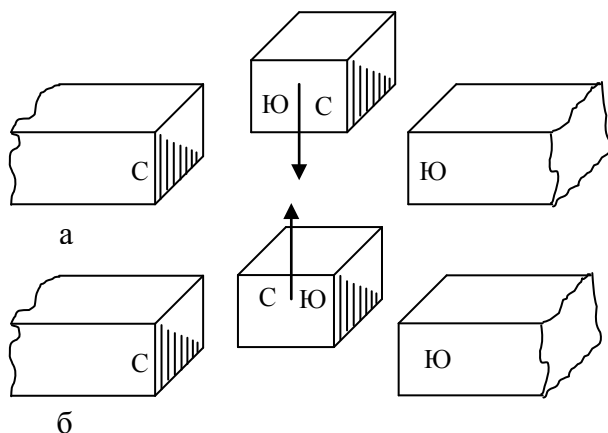


Рисунок 45 – Поведение диамагнетиков и парамагнетиков во внешнем магнитном поле

Численное значение магнитной восприимчивости диа- и парамагнетиков мало — порядка 10^{-5} – 10^{-7} . Поэтому отличие их магнитной проницаемости от магнитной проницаемости вакуума незначительно.

В таблице 6 приводятся значения магнитной восприимчивости и магнитной проницаемости для некоторых веществ (в системе СГСМ).

Парамагнетики, намагничиваясь по направлению поля, втягиваются в магнитное поле (рис. 45, а), а диамагнетики, намагничиваясь против поля, выталкиваются из него (рис. 45, б).

Таблица 6 – Значения магнитной восприимчивости и магнитной проницаемости для некоторых веществ (в системе СГСМ)

Вещество	$k_m \cdot 10^6$	$\mu = 1 + 4\pi k_m$
Д и а м а г н е т и к и		
Водород	-0,0050	0,99999937
Вода	-0,72	0,999991
Медь	-0, 82	0, 9999897

Стекло	-1, 00	0, 9999874
Кварц	-1, 20	0, 9999849
Каменная соль	-1, 00	0, 9999897
Висмут	-14,0	0, 999824
П а р а м а г н е т и к и		
Азот	0,0012	1, 000000012
Воздух	0,031	1, 00000038
Кислород	0, 15	1, 0000019
Эбонит	1,1	1, 000014
Алюминий	1,8	1, 000023
Платина	289	1, 000360
Жидкий кислород	2700	1, 003400

6.6 Ферромагнетизм. Спиновая природа ферромагнетизма

Диамagnetные и парамагнетные вещества обладают слабо выраженными магнитными свойствами, которые могут быть обнаружены лишь с помощью высокочувствительной аппаратуры. Ферромагнетики же — тела с сильными магнитными свойствами. Проявление их магнитных свойств обнаруживается весьма просто, так как ферромагнетики сильно намагничиваются даже в слабых магнитных полях.

Слово ферромагнетизм происходит от латинского *Ferrum* — железо, так как впервые ярко выраженные магнитные свойства были обнаружены в железных рудах и в железе. Всего имеется девять химических элементов, обладающих ферромагнитными свойствами: железо, никель, кобальт, гадолиний, эрбий, диспрозий, тулий, гольмий и тербий. Ферромагнитные свойства последних пяти редкоземельных элементов проявляются только при очень низких температурах.

Несмотря на то, что всего девять химических элементов являются ферромагнетиками, число ферромагнитных веществ очень велико. Ферромагнетиками могут быть сплавы нескольких ферромагнитных элементов, сплавы ферромагнитных элементов с неферромагнитными и даже некоторые сплавы из неферромагнитных элементов.

Ферромагнитное состояние возникает в некоторых парамагнитных веществах при понижении температуры. Основные свойства ферромагнетиков таковы.

1. Магнитная проницаемость ферромагнетиков зависит от напряженности внешнего магнитного поля. Характер этой зависимости для железа показан на рисунке 46, из которого видно, что при малых напряженностях намагничивающего поля магнитная проницаемость резко возрастает по мере увеличения H , достигая максимума при $H \approx 2,5$ э. При дальнейшем увеличении H , μ снова уменьшается и приближается к единице в очень сильных намагничивающих полях. Последнее обстоятельство (малая магнитная проницаемость при очень сильных полях) показывает бесполезность применения железа (или других ферромагнетиков) в качестве сердечника электромагнита в экспериментах по достижению полей порядка сотен тысяч эрстед.

2. Ферромагнетики обладают остаточным магнетизмом, т.е. они могут сохранять состояние намагниченности и при отсутствии намагничивающего поля. Остаточный магнетизм является результатом магнитного гистерезиса, который наблюдается при перемагничивании ферромагнетика и проявляется в том, что изменение намагниченности ферромагнетика в переменном магнитном поле отстает от изменения напряженности намагничивающего поля («гистерезис» в переводе на русский язык значит — отставание).

Поясним сущность магнитного гистерезиса по рисунку 47. По оси абсцисс рисунок 47 отложена напряженность намагничивающего поля, а по оси ординат — вектор намагниченности ферромагнитного образца.

Если ферромагнетик ранее не был намагничен, то с возрастанием величины H намагниченность его будет возрастать в соответствии с кривой ОА (кривая начального намагничивания).

При некоторой напряженности поля H_s кривая намагничивания переходит в горизонтальную прямую — ферромагнетик намагничивается до насыщения, приобретая при этом максимальное для него значение вектора намагниченности J_s .

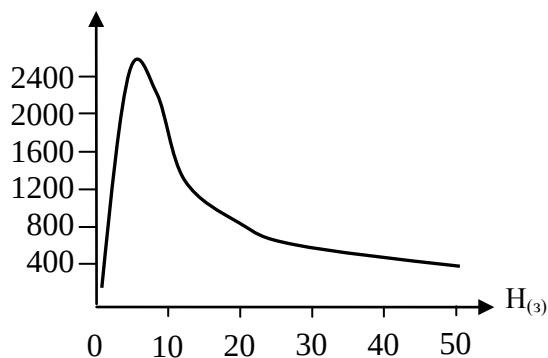


Рисунок 46 – Изменение намагниченности ферромагнетика в переменном магнитном поле отстает от изменения напряженности намагничивающего поля

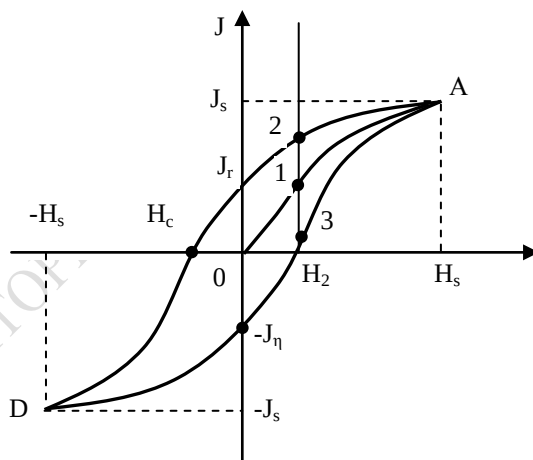


Рисунок 47 – Магнитный гистерезис

Уменьшение H будет сопровождаться уменьшением J , которое пойдет по кривой AJ_r . Ордината J_r (при $H=0$) соответствует величине остаточной намагниченности ферромагнетика. Для того чтобы полностью размагнитить образец, к нему надо приложить противоположное по знаку поле

напряженностью H_c . Величина H_c будет показывать задерживающую, или коэрцитивную силу данного ферромагнетика. Дальнейшее увеличение отрицательного поля приведет в точке D к намагниченности до насыщения J_s в другом направлении, а уменьшение поля до нуля — к остаточной намагниченности J_r . Повторное увеличение положительного значения H приведет к изменению намагниченности образца в соответствии с кривой J_rA . Таким образом, видно, что намагниченность ферромагнетика не является однозначной функцией напряженности намагничивающего поля, а зависит еще от предшествующего состояния намагниченности: одной и той же напряженности поля H_1 будут соответствовать три значения J , обозначенные цифрами 1, 2, 3. Замкнутая кривая, изображенная на рисунке 47, называется петлей гистерезиса. Вид этой петли для разных ферромагнетиков различен. Площадь петли гистерезиса пропорциональна затрате энергии на однократное перемагничивание ферромагнитного образца.

3. При некоторой температуре, называемой точкой Кюри, ферромагнетик теряет ферромагнитные свойства и при более высокой температуре ведет себя как обычный парамагнетик. Точки Кюри для некоторых ферромагнетиков приводятся в таблице 7.

Таблица 7 – Точки Кюри для некоторых ферромагнетиков

Вещество	Ферромагнитная точка Кюри, °C	Вещество	Ферромагнитная точка Кюри, °C
Железо	770	Тербий	-43
Кобальт	1127	Тулий	-222
Никель	357	Эрбий	-253 (-220)
Гадолиний	16	Сплав Гейслера	200
Диспрозий	-168	Сплав марганец 50% висмут	340

В опытах Эйнштейна и де Гааза, а также в опытах А. Ф. Иоффе и П. Л. Капицы было обнаружено, что гиромагнитное отношение, найденное в этих опытах ($\Gamma_{\text{сп}}$), в два раза больше орбитального гиромагнитного отношения ($\Gamma_{\text{орб}}$). Таким образом, из гиромагнитных опытов было установлено, что основным фактором магнетизма в ферромагнитных телах является спин. Следовательно, магнитный момент ферромагнетиков обусловлен упорядоченной ориентацией спиновых магнитных моментов электронов.

6.7 Доменная структура ферромагнетиков

Поведение парамагнетиков во внешнем магнитном поле показывает, что оно (поле) не способно обеспечить столь высокую степень ориентации элементарных моментов атомов, которая имеет место у ферромагнетиков. Первая попытка объяснения причины сильной намагничиваемости ферромагнетиков принадлежит русскому физiku Б. Л. Розингу (1892), который высказал соображение о том, что в ферромагнетиках и в отсутствие внешнего магнитного поля существуют особые силы, которые вызывают намагничивание различных участков ферромагнетика. Но наука о строении вещества была в то время еще на очень низком уровне (не было сведений не только об электронной структуре атома, но и об электроны, который был открыт в 1897 г.), поэтому идея Розинга не могла получить соответствующего развития.

В 1907 г. французский физик П. Вейс высказал гипотезу о причинах спонтанной намагниченности ферромагнетиков.

Сущность этой гипотезы состоит в том, что в кристалле ферромагнетика (при температуре ниже точки Кюри) возникают какие-то силы, названные силами «молекулярного поля», обеспечивающие параллельную ориентацию элементарных магнитиков в определенных областях, которые становятся вследствие этого спонтанно (самопроизвольно) намагниченными до насыщения независимо от наличия или отсутствия внешнего магнитного поля.

Учитывая, что в отсутствие внешнего поля ферромагнетики могут быть и не намагничены, Вейс высказал вторую гипотезу,

согласно которой ферромагнитный кристалл состоит из большого числа очень малых (но макроскопических) областей — доменов. Каждый домен спонтанно намагничен до насыщения, но магнитные моменты отдельных доменов направлены различно, так что при отсутствии внешнего магнитного поля полный магнитный момент ферромагнетика равен нулю. Гипотеза Вейса о доменной структуре ферромагнетиков получила теоретическое обоснование в работах Ландау и Лившица в 1935 г.

6.8 Причины возникновения доменов

Причину образования доменов внутри ферромагнитного кристалла можно пояснить, исходя из известного положения о том, что устойчивым состоянием системы является то состояние, которому соответствует минимум свободной энергии.

Если бы ферромагнитный кристалл был весь спонтанно намагничен до насыщения, то он представлял бы собой постоянный магнит, создающий внешнее магнитное поле, которое обладает определенной потенциальной энергией (рис. 48, *а*). Стрелкой обозначен магнитный момент домена. Если этот же кристалл состоит из двух доменов с противоположной ориентацией спинов (рис. 48, *б*), то внешнее магнитное поле будет обладать уже вдвое меньшей энергией, чем в первом случае. Если в кристалле возникают четыре домена (рис. 48, *в*), то энергия внешнего магнитного поля уменьшается в четыре раза. Вообще, энергия внешнего магнитного поля уменьшится примерно в N раз, по сравнению с энергией однодоменного кристалла, если кристалл будет состоять из N доменов с взаимно противоположными магнитными моментами.

Еще более выгодной с энергетической стороны является доменная структура, изображенная на рисунке 48, *г* и *д*. В этом случае магнитное поле замыкается внутри кристалла, а вне его оно практически равно нулю.

Граничные домены в виде трехгранных призм (их магнитные моменты на рисунке 48 *г* и *д* изображены горизонтальными стрелками) называются *замыкающими*

доменами, так как они замыкают магнитное поле основных доменов внутри кристалла.

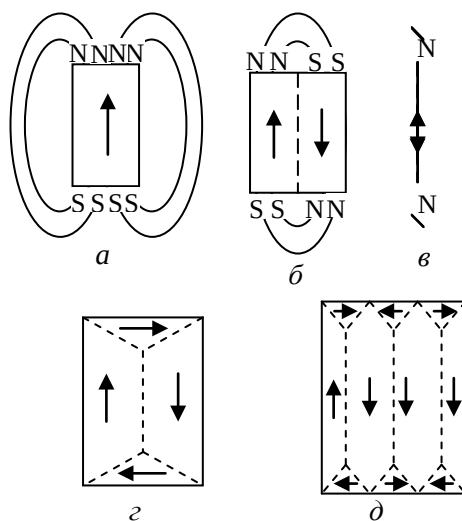


Рисунок 48 – Возникновение доменов в ферромагнетике

Боковые поверхности замыкающих доменов в этой модели составляют угол 45° с вектором намагничивания основных доменов.

Процесс дробления кристалла на домены имеет определенный предел. Дело в том, что дробление кристалла на домены связано с образованием новых поверхностей, разграничивающих домены. Граничные слои обладают некоторым количеством связанной с ними энергии, так как на противоположных сторонах граничного слоя намагниченность направлена антипараллельно. Обменные силы в ферромагнетиках способствуют параллельной и противостоят антипараллельной ориентации спиновых магнитных моментов, следовательно, для образования граничных слоев между доменами нужно затратить соответствующую энергию.

Очевидно, процесс дальнейшего дробления доменов станет энергетически невыгодным при таких размерах доменов, когда энергия, необходимая для образования новых граничных слоев

между доменами, станет больше того выигрыша в энергии, который происходит за счет уменьшения энергии внешнего магнитного поля ферромагнетика, соответствующего дальнейшему дроблению доменов.

Очень малые ферромагнитные кристаллы оказываются однодоменными, т. е. состоят из одного домена. Доказательством этого служит широко известное явление намагничивания опилок при обработке некоторых ферромагнитных материалов. Например, при обработке ненамагниченного железного или стального прутка слесарной пилой получают намагниченные опилки.

6.9 Экспериментальное наблюдение доменов

Вопрос о доменной структуре ферромагнетиков, высказанный в начале XX в. в качестве рабочей гипотезы для объяснения свойств ферромагнетиков, сейчас находит всеобщее признание, так как получил экспериментальное подтверждение.

Хотя линейные размеры доменов и невелики: 10^{-2} - 10^{-5} см (при размерах частиц порядка 10^{-7} см домены не возникают), но их можно наблюдать в микроскоп, используя методику, аналогичную методике порошковой магнитной дефектоскопии.

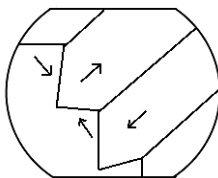


Рисунок 49 – Схема фигуры Акулова — Биттера

В 1931 г. советские ученые Н. С. Акулов и М. Ф. Дехтяр и американский физик С. Биттер почти одновременно и независимо друг от друга предложили метод наблюдения доменной структуры ферромагнетиков.

Метод порошковых фигур состоит в следующем. Кристалл ферромагнетика тщательно полируется (лучше посредством

электрополировки) и на полированную поверхность наносится капля водной суспензии тонко измельченного ферромагнитного порошка (например, магнетита Fe_3O_4). Частицы порошка оседают на границах между доменами (на местах выхода силовых линий магнитного поля), которые становятся видимыми под микроскопом. Фигуры доменной структуры, наблюдаемые таким способом, получили название фигур Акулова — Биттера. На рисунке 49 приводится одна из схем таких фигур.

6.10 Магнитострикция

Явление магнитострикции состоит в изменении формы и размеров тел под влиянием намагничивания. Вообще говоря, свойством магнитострикции обладают все тела, но у ферромагнетиков оно выражено более заметно.

Магнитострикция была впервые обнаружена английским физиком Джоулем в 1842 г. Джоуль заметил, что железный образец при внесении в магнитное поле меняет форму, удлиняясь по одному направлению относительно поля и укорачиваясь по другому.

Количественно магнитострикция определяется физической величиной, получившей название константы магнитострикции λ которая является не чем иным, как относительным удлинением образца $\lambda = \Delta l / l$.

Константа магнитострикции не является постоянной величиной для данного ферромагнетика, она изменяется (и даже меняет знак) с изменением напряженности намагничивающего поля. В монокристаллах ферромагнетиков наблюдается анизотропия магнитострикции.

Численное значение λ невелико: 10^{-5} — 10^{-7} . Для никеля, например, $\lambda = -3 \cdot 10^{-5}$.

Явление магнитострикции используется при конструировании ультразвуковых генераторов волн. Если ферромагнитный сердечник поместить внутри катушки, которая будет питаться переменным током ультразвуковой частоты, то, вследствие магнитострикции, стержень будет пульсировать с

удвоенной частотой. Магнитострикция относится к категории четных эффектов, характер которых не меняется при перемене знака магнитного поля, поэтому и частота магнитострикционных колебаний будет вдвое больше частоты подмагничивающего переменного тока. Если магнитострикционный генератор находится, кроме того, в постоянном подмагничивающем поле достаточно большой интенсивности (чтобы напряженность результирующего поля не меняла знака), то частота магнитострикционных колебаний будет одинакова с частотой переменного тока.

Наибольшая амплитуда магнитострикционных колебаний стержня достигается при выполнении условий магнитострикционного резонанса (частота вынужденных колебаний стержня, определяемая частотой переменного тока, должна совпадать с частотой собственных колебаний стержня, зависящей от размеров и материала ферромагнитного стержня — сердечника). Такой прибор является генератором ультразвуковых колебаний.

Эффект магнитострикции обратим: механическая деформация тела из магнитострикционного материала вызывает изменение состояния намагниченности этого тела.

Прямой и обратный магнитострикционные эффекты нашли широкое применение в приборостроении. Сконструированы разные типы магнитострикционных приборов: реле, вибраторы, резонаторы, фильтры, преобразователи, стабилизаторы, манометры, тензометры, которые обладают высокой чувствительностью и находят применение в схемах автоматического контроля и регулирования процессов.

6.11 Антиферромагнетизм

В 1933 г. Л. Д. Ландау теоретически предсказал, что в природе должны существовать вещества — антиферромагнетики. Это тоже должны быть вещества, которые содержат атомы (ионы) с нескомпенсированными спинами электронов на недостроенных оболочках, они тоже должны иметь доменную структуру, внутри каждого домена тоже

должна наблюдаться строгая упорядоченная ориентация спинов, но характер этой упорядоченности противоположен тому, который свойственен ферромагнетикам. Если в ферромагнетиках под влиянием сил обменного взаимодействия все спины внутри домена приобретают параллельную ориентировку (обменный интеграл положителен), то в антиферромагнетиках соседние спины ориентированы антипараллельно (обменный интеграл отрицателен) и полностью компенсируют друг друга.

Оказалось, что действительно такие вещества существуют. Антиферромагнетики экспериментально открыты в 1938 г. (Бизсет, Сквайр, Тзе). Антиферромагнетиками являются MnO , MnS , $NiCr$, Cr_2O_3 , VO_2 и довольно большое количество других соединений.

Пояснение антиферромагнитной структуры произведем на так называемой модели двух подрешеток (рис. 50). Ферромагнетику соответствует рисунок 50, а. На нем изображены две вдвинутые одна в другую решетки, каждая из которых спонтанно намагничена до насыщения, причем направления намагниченности обеих решеток совпадают. На рисунке 50 вместо атомов (ионов) в вершинах кубов изображены только их магнитные моменты. Антиферромагнетику соответствует схема, изображенная на рисунке 50, б, когда направления спонтанной намагниченности подрешеток противоположны, а величина их магнитных моментов одинакова. Суммарное внешнее поле такой системы будет равно нулю. Рисунок 50, в относится к ферримагнетикам, о которых будет сказано далее.

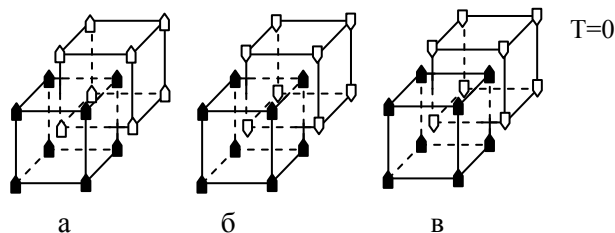


Рисунок 50 – Модели ферромагнетика, антиферромагнетика и ферримагнетика

Для антиферромагнетиков, так же как и для ферромагнетиков, существует определенная температура, при которой вещество теряет антиферромагнитные свойства (разрушается антиферромагнитный порядок), при более высокой температуре оно ведет себя как обычный парамагнетик. Эта своего рода антиферромагнитная точка Кюри называется точкой Нееля (T_N) (рис. 51).

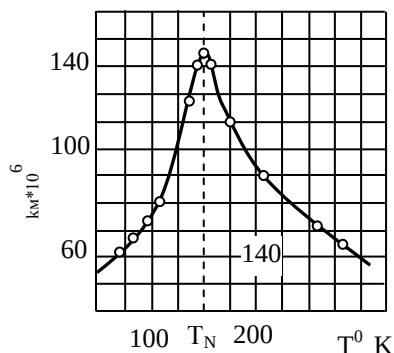


Рисунок 51 – Характер температурной зависимости магнитной восприимчивости одного из антиферромагнетиков — селенида марганца

При низких температурах магнитная восприимчивость антиферромагнетика имеет ничтожно малую величину, с повышением температуры магнитная восприимчивость увеличивается (так как нарушается строгая попарная антипараллельность спинов), достигая максимума в точке Нееля.

Дальнейшее повышение температуры сопровождается уменьшением магнитной восприимчивости, как у всякого парамагнетика. Рисунок 52 иллюстрирует характер температурной зависимости магнитной восприимчивости одного из антиферромагнетиков — селенида марганца. Распознаются антиферромагнетики среди других парамагнетиков по ярко выраженному «горбу» на кривой зависимости магнитной восприимчивости от температуры (как на рисунке 51).

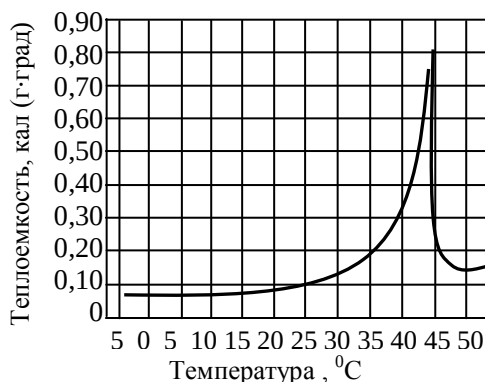


Рисунок 52 – Зависимость удельной теплоемкости MnSe от температуры

В точке Нееля (а для ферромагнетиков — в точке Кюри) обнаруживается аномалия не только магнитной восприимчивости, но и некоторых других свойств (теплоемкости, коэффициента теплового расширения, электропроводности).

Наличие такой закономерности позволяет весьма точно определять точку Нееля по скачку теплоемкости.

6.12 Ферримагнетизм. Ферриты

Представим себе, что существует кристалл, структура которого соответствует двум подрешеткам, связанным антиферромагнитно, но подрешетки обладают различным по величине магнитным моментом (рис. 50, в). Тогда определенная область такого кристалла будет спонтанно намагниченной вследствие разности магнитного момента подрешеток (теория двух подрешеток, предложенная Неелем, некоторыми учеными считается ошибочной, но будем пользоваться ею из соображений простоты и наглядности), такие тела действительно существуют. Их называют ферримагнетиками, или ферритами, а магнитные свойства таких тел именуются термином ферримагнетизм. Исходя из модели двух подрешеток, ферримагнетик можно рассматривать как нескомпенсированный антиферромагнетик.

Ферриты представляют собой твердые растворы, состоящие из окиси железа (Fe_2O_3) и окислов одного или нескольких металлов. В состав ферритов могут входить окислы лития, цинка, никеля, кадмия, свинца, меди, магния, марганца и других металлов.

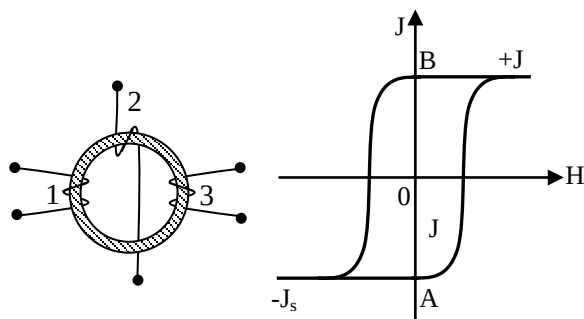


Рисунок 53 – Элемент «памяти» на ферритовом кольце и его петля гистерезиса

Термин «ферримagnetизм» не получил широкого распространения. Чаще просто говорят о ферромагнетизме ферритов, так как они обладают ферромагнитными свойствами ($\mu > 1$, $\mu = \mu(H)$, гистерезис, точка Кюри).

Ферриты получают спеканием при температуре 900—1400° С мелко раздробленных и хорошо перемешанных окислов. Изменяя состав и режим обработки ферритов, можно в очень широких пределах изменять их магнитные свойства. Например, коэрцитивная сила некоторых никель-цинковых ферритов составляет сотые доли эрстеда, а у кобальтовых ферритов она достигает 2000—3000 э.

Максимальная магнитная индукция ферритов значительно ниже, чем у металлических ферромагнетиков, и составляет (в среднем) 3000—4000 гс (для металлических ферромагнетиков она имеет значение от 8000 до 25 000 гс).

Основное преимущество ферритов перед металлическими ферромагнетиками состоит в том, что они, являясь полупроводниками, обладают высоким удельным сопротивлением. Если удельное сопротивление железа равно

$8,5 \cdot 10^{-2} \text{ ом} \cdot \text{см}$, то для ферритов оно изменяется в пределах от 10^2 до $10^9 \text{ ом} \cdot \text{см}$. Обладая высоким удельным сопротивлением, ферриты практически не имеют потерь энергии на вихревые токи. Это качество позволяет использовать ферриты в качестве сердечников катушек индуктивности для высоких частот.

Магний-марганцевые ферриты и некоторые другие материалы, обладающие петлей гистерезиса, близкой к прямоугольной (рис. 53), применяются в качестве элементов логических и запоминающих устройств в электронных вычислительных машинах. На рисунке 53 изображен элемент «памяти» на ферритовом кольце и его петля гистерезиса. Цифрой 1 обозначена входная обмотка, 2 — считывающая обмотка, 3 — выходная обмотка.

В настоящее время в связи с бурным развитием техники высоких и сверхвысоких частот ферриты находят все более широкое применение. Они используются в многоканальной телефонии, в радиолокации, в электроакустике, в быстродействующих электронно-вычислительных машинах и т.п.

Применение ферритов позволяет сократить габариты и уменьшить массу аппаратуры, что имеет весьма важное значение для авиационной и ракетной техники.

Лекция 7

Сверхпроводимость. Сверхпроводящие свойства твердых тел

В 1911 г. голландский физик Камерлинг-Оннес, измеряя электрическое сопротивление ртути при очень низких температурах, обнаружил, что при температуре 4,2 К сопротивление ртути исчезает. На рисунке 54 изображена зависимость сопротивления ртути от температуры, полученная Камерлинг-Оннесом. В дальнейшем было установлено, что и у

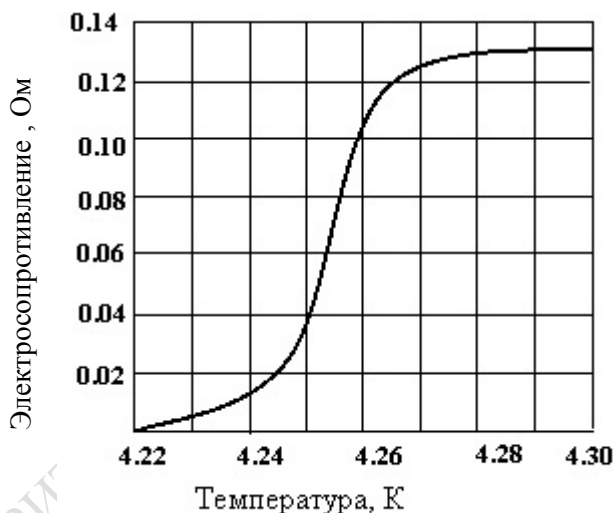


Рисунок 54 – Зависимость сопротивления ртути от температуры

других металлов и сплавов электрическое сопротивление при достаточном охлаждении становится равным нулю. Такое состояние проводника, при котором его электрическое сопротивление равно нулю, называется сверхпроводимостью, а вещества в таком состоянии — сверхпроводниками.

Различают сверхпроводники первого и второго рода.

Сверхпроводниками первого рода являются чистые металлы, всего их насчитывается более 20. Среди них нет металлов, которые при комнатной температуре являются хорошими проводниками (серебро, медь, золото), а, наоборот, сверхпроводниками являются металлы, обладающие сравнительно плохой проводимостью при комнатной температуре (ртуть, свинец, титан и др.).

Сверхпроводниками второго рода являются химические соединения и сплавы, причем не обязательно это должны быть соединения или сплавы металлов, в чистом виде являющиеся сверхпроводниками первого рода. Например, соединения MoN , WC , CuS являются сверхпроводниками второго рода, хотя Mo , W , Cu и тем более N , C и S не являются сверхпроводниками. Число сверхпроводников второго рода составляет несколько сотен и продолжает увеличиваться. Переход вещества в сверхпроводящее состояние происходит в очень узком температурном интервале (сотые доли градуса) и поэтому считают, что переход осуществляется при определенной температуре T_c , называемой критической температурой перехода вещества в сверхпроводящее состояние. В таблица 8 даны критические температуры для некоторых сверхпроводников первого и второго рода. Максимальной критической температурой для сверхпроводников первого рода является $11,20^\circ \text{K}$, а для сверхпроводников второго рода 18°K .

Внешнее магнитное поле совершенно не проникает внутрь сверхпроводника первого рода. Он является идеальным диамагнетиком. Но если напряженность внешнего магнитного поля достигнет некоторой величины H_c , называемой критической напряженностью, то сверхпроводник скачком перейдет в нормальное состояние, и поле пронизает весь его объем.

В сверхпроводник второго рода магнитное поле начинает проникать постепенно в виде «струй», как только напряженность его станет больше нижней критической напряженности.

Таблица 8 – Критические температуры для некоторых сверхпроводников первого и второго рода

Сверхпроводники 1-го рода	$T_c, ^\circ\text{K}$	Сверхпроводники 2-го рода	$T_c, ^\circ\text{K}$
Ti	0,37	CuS	1,6
Zn	0,79	PbTl	3,8
At	1,14	Mo ₂ N	5
Tl	2,38	NbB	6
Sn (белое)	3,73	MoNe	8-12
Hg	4,15	NbTi	9,3
La	4,71	NbZr	10,5
V	5,1	V ₂ Ga	14,5-16,5
Pb	7,22	V ₃ Si	16,9-17,1
Tc	11,2	NbSn	18

Эти «струи» при увеличении напряженности внешнего магнитного поля сближаются, среднее значение напряженности увеличивается и сверхпроводник постепенно переходит в нормальное состояние. Величина напряженности магнитного поля, при которой сверхпроводник второго рода полностью переходит в нормальное состояние, называется верхней критической напряженностью. При этом сверхпроводник сохраняет нулевое сопротивление вплоть до верхней критической напряженности. Критическая напряженность для сверхпроводников первого рода составляет величину порядка 10^5 а/м (несколько тысяч эрстед), для сверхпроводников второго рода верхняя критическая напряженность достигает величины порядка 10^7 а/м (сотни тысяч эрстед).

В сверхпроводниках электрический ток течет в тонком ($\sim 10^5 \text{ см}$) поверхностном слое, но, несмотря на это, допустимая плотность тока в них достигает величины 10^4 а/мм^2 , т. е. на несколько порядков выше, чем в нормальном состоянии. Величина допустимой плотности тока ограничена тем, что ток может разрушить сверхпроводящее состояние, если сила его превысит некоторое критическое для данного сверхпроводника значение I_c . Если ток в сверхпроводнике первого рода превысит

критический, то сопротивление его становится конечным, и ток начинает идти по всему сечению проводника. В сверхпроводниках второго рода ток проникает постепенно, как только сила его станет больше нижнего критического значения, но сопротивление сверхпроводника остается нулевым до тех пор, пока ток не превысит верхнего критического значения. Величина критического тока в сверхпроводниках первого рода пропорциональна величине критической напряженности H_k , а в сверхпроводниках второго рода эта зависимость не выполняется.

Деление веществ по их сверхпроводящим свойствам не является абсолютным. Любой сверхпроводник первого рода можно превратить в сверхпроводник второго рода, если создать в нем достаточную концентрацию дефектов кристаллической решетки. Например, у чистого олова $T_k = 3,7$ К, а если вызвать в олове резко неоднородную механическую деформацию, то критическая температура возрастает до 9 К, а величина критической напряженности увеличивается в 70 раз. Введение в чистый металл посторонних атомов, пустых узлов, атомов в междоузлиях и других дефектов с концентрацией в несколько процентов тоже превращает сверхпроводник первого рода в сверхпроводник второго рода.

Критическая температура сверхпроводника T_k зависит от его изотопного состава: при изменении изотопного состава сверхпроводника его критическая температура изменяется обратно - пропорционально корню квадратному из среднего массового числа. Но также изменяется в зависимости от изотопного состава и температура Дебая, поэтому между температурами T_k и Θ для сверхпроводников разного изотопного состава существует зависимость

$$\frac{T_k}{\Theta} = const$$

которая прямо говорит о том, что сверхпроводимость связана со взаимодействием сверхпроводящих электронов с колебаниями кристаллической решетки.

Теплопроводность вещества при переходе его в сверхпроводящее состояние заметно уменьшается. Это можно объяснить тем, что электроны проводимости при этом переходят

в особое состояние, в котором они перестают участвовать в теплопроводности.

Теория, которая полностью объясняла все опытные данные, полученные при изучении сверхпроводящего состояния, была завершена к 1957 г. советским ученым Боголюбовым и американскими учеными Бардиным, Купером и Шиффером. Не имея возможности здесь излагать эту теорию, мы ограничимся только рассмотрением основных положений теории, позволяющих объяснить механизм процессов в металле, приводящих к сверхпроводимости.

Сопротивление проводника в нормальном состоянии обусловлено тем, что направленное движение электронов проводимости, вызванное внешним электрическим полем, быстро затухает после прекращения действия поля вследствие рассеяния отдельных электронов на колебаниях решетки и ее дефектах. В сверхпроводнике направленное движение электронов продолжается и в отсутствие внешнего электрического поля. Объясняется это тем, что в металле при определенных условиях образуются пары электронов, между которыми существуют силы взаимного притяжения. Эти связанные электроны имеют противоположные импульсы и спины. Энергия связи электронов в паре равна 2ω и пара может быть разрушена, если она получит квант энергии величиной

$$h\nu \geq 2\omega.$$

При разрушении пары образуются два отдельных электрона, каждый из них переходит на энергетический уровень, отстоящий от начального на ω . Следовательно, в энергетическом спектре электронов проводимости в металле имеется энергетический зазор или щель шириной ω .

В образовании связанных электронных пар участвует кристаллическая решетка металла. Взаимодействие электронов с решеткой, приводящее к образованию таких пар, описывается следующей схемой. Один электрон, взаимодействуя с кристаллической решеткой, переводит ее в возбужденное состояние и изменяет свой импульс. Второй электрон, также взаимодействуя с решеткой, переводит ее обратно в нормальное состояние и тоже изменяет свой импульс. В результате

состояние решетки не изменяется, а между электронами, обменявшимися, по сути дела, фононом, возникает сила взаимного притяжения.

Из-за слабости силы взаимного притяжения среднее расстояние между электронами в паре оказывается равным нескольким тысячам межатомных расстояний в металле. Электроны каждой пары движутся в области, содержащей в то же время множество других пар.

Все эти пары не могут изменять свои состояния независимо друг от друга, иначе это привело бы к нарушению принципа Паули. Поэтому электронные пары движутся согласованно, электронные волны, описывающие их движение, имеют одинаковые длины и фазы.

В сверхпроводниках первого рода для всех сверхпроводящих электронов ширина энергетической щели одинакова и поэтому они либо все находятся в сверхпроводящем состоянии (связаны в пары), либо все одновременно переходят в нормальные состояния. В сверхпроводниках второго рода может существовать несколько групп сверхпроводящих электронов. Ширина энергетической щели у этих групп может лежать в интервале от нуля до некоторой максимальной для данного сверхпроводника величины.

Разрушение сверхпроводимости (переход отдельных групп электронов в нормальное состояние) в сверхпроводнике второго рода происходит постепенно, однако нулевое сопротивление он сохраняет до тех пор, пока в нем существует хотя бы одна группа сверхпроводящих электронов.

Рассмотренный механизм сверхпроводимости объясняет наблюдаемые на опыте свойства сверхпроводника. Отсутствие сопротивления в сверхпроводнике объясняется тем, что движение всех электронных пар в металле можно описать, как распространение одной (суммарной) электронной волны, которая не рассеивается решеткой потому, что решетка участвует сама в образовании этой волны, т. е. тепловые волны решетки согласованы с электронной волной.

Вытеснение магнитного поля связано с экранирующим действием тока сверхпроводящих электронов в тонком поверхностном слое сверхпроводника. Разрушение

сверхпроводящего состояния магнитным полем можно объяснить разрушением сверхпроводящих пар. Электрон в магнитном поле приобретает дополнительную энергию Δe , равную произведению магнитного момента электрона P_e на напряженность внешнего магнитного поля H ($\Delta e = P_e H$).

Если только эта энергия Δe окажется больше ширины энергетической щели ω ($\Delta e \geq \omega$), электронные пары перейдут на уровни соответствующие их нормальному состоянию, т. е. пары разрушатся. В сверхпроводниках первого рода, где все электронные пары имеют одинаковую энергию связи, пары разрушаются сразу, как только напряженность внешнего магнитного поля превысит критическую ($H \geq H_k$). В сверхпроводниках второго рода пары разрушаются постепенно по группам. Наличие различных групп сверхпроводящих электронов в этих сверхпроводниках связано с тем, что они образуются в результате взаимодействия электронов с различного рода дефектами решетки и с самой решеткой.

На границе двух сверхпроводников, разделенных тонкой диэлектрической пленкой (например, окисной) наблюдается интересное явление. Если толщина диэлектрической пленки составляет несколько межатомных расстояний, то электронные пары проникают через нее благодаря туннельному эффекту, и пленка оказывается сверхпроводящей. Но критический ток в пленке очень мал и сверхпроводимость в ней можно разрушить, пропуская через сверхпроводники ток, больший критического для диэлектрической пленки, но меньший критического для металлических сверхпроводников. В диэлектрике при прохождении электрического тока по цепи возникает разность потенциалов. При этом ток через контакт становится переменным и сопровождается электромагнитным излучением, частота ν которого находится из равенства

$$h\nu = 2q_e U$$

где U — разность потенциалов в диэлектрике. Объясняется это явление тем, что электронные пары проходят через тонкий слой диэлектрика, не распадаясь. В электрическом поле, существующем в диэлектрике, пара приобретает энергию $2q_e U$, а входя снова в сверхпроводник, она излучает эту энергию в виде фотона электромагнитного излучения с энергией $h\nu$. Это явление

может быть использовано для генерации электромагнитных колебаний очень высокой частоты (при $U = 0,1 \text{ мв}$ $\nu \approx 5 \cdot 10^{10} \text{ гц}$).

В теории сверхпроводимости было указано, что критическая температура для известных в настоящее время веществ не может быть выше 20° К . Однако рассмотренный ранее механизм образования сверхпроводящих электронных пар дает возможность предполагать, что более высокие критические температуры могут быть получены в искусственно созданных веществах с заданной структурой.

Несмотря на очень низкие температуры, при которых существуют сверхпроводники, они все шире применяются на практике. Укажем на некоторые примеры их применения.

Нарушение сверхпроводимости материала внешним магнитным полем ($H > H_k$) используется в конструкции прибора, который называется криотроном. На рисунке 55 изображено схематически устройство пленочного криотрона. Работая при температуре несколько ниже критической температуры, оловянная пленка остается сверхпроводящей до тех пор, пока магнитное поле, создаваемое током, пропущенным через свинцовую пленку, не превысит критического для оловянной пленки значения. Постоянная времени такого криотрона — $5 \cdot 10^{-9} \text{ сек}$. Криотрон миниатюрен и изготавливается печатным методом.

Используются сверхпроводники и для изготовления сверхчувствительных измерительных приборов. Если сверхпроводящую пленку охладить только до критической температуры, то достаточно мощности порядка $\sim 10^{12} \text{ вт}$, чтобы перевести ее в нормальное состояние, резкий скачок сопротивления при этом легко зарегистрировать.

Наиболее широкое применение сверхпроводники получают, очевидно, там, где нужны очень сильные магнитные поля. Это прежде всего МГД-генераторы и МГД-двигатели, в которых расходуется очень много энергии для создания сильных магнитных полей. Сильные магнитные поля могут быть использованы и для защиты космического корабля от ионизирующего излучения, и для торможения его при входе в плотные слои атмосферы. Торможение возникает в результате взаимодействия магнитного поля, движущегося вместе с

кораблем, с ионизированным газом, возникающим в результате трения обшивки корабля о воздух.

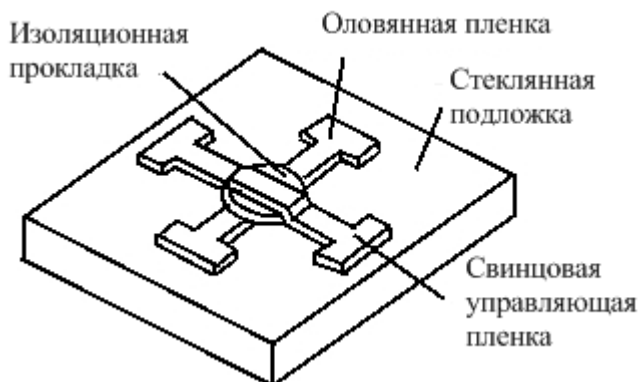


Рисунок 55 – Устройство пленочного криотрона

Сверхпроводящие соленоиды могут создавать очень сильные поля, которые позволят в значительной степени уменьшить габариты и потребление энергии в синхрофазотронах и других ускорителях элементарных частиц. То же можно сказать и по поводу магнитных сосудов для хранения плазмы. Сверхпроводящий соленоид можно использовать в качестве накопителя энергии для получения очень мощных энергетических импульсов. Магнитное поле с напряженностью $H = 10^7$ А/м имеет объемную плотность энергии $62,5$ МДж/м³, в то время как в батареях конденсаторов можно накапливать энергию с объемной плотностью $0,3$ МДж/м³.

Лекция 8

Дефекты в кристаллах.

- 8.1 Дефекты в кристаллах
- 8.2 Образование точечных дефектов
- 8.3 Концентрация точечных дефектов
- 8.4 Скорость перемещения дефектов по кристаллу
 - 8.4.1 Диффузия за счет движения междоузельных атомов
 - 8.4.2 Диффузия за счет движений вакансий
- 8.5 Перемещение частиц на большие расстояния
- 8.6 Макроскопическая диффузия
- 8.7 Экспериментальные методы исследования диффузии
 - 8.7.1 Активационный метод
 - 8.7.2 Химические методы
 - 8.7.3 Методы p-n перехода

8.1 Дефекты в кристаллах

Изложенные ранее рассуждения о строении кристаллов и о кристаллической решетке, строго говоря, относятся только к так называемым идеальным кристаллам. Всякий же реальный кристалл не имеет такой совершенной структуры и обладает рядом нарушений идеальной пространственной решетки, которые называются дефектами в кристаллах.

Дефекты в кристаллах подразделяют на нульмерные, одномерные, двумерные и трехмерные. Нульмерные (точечные) дефекты можно подразделить на энергетические, электронные и атомные.

Наиболее распространены энергетические дефекты — фононы — временные искажения регулярности решетки кристалла, вызванные тепловым движением. К энергетическим дефектам кристаллов относятся также временные несовершенства решетки (возбужденные состояния), вызываемые воздействием различных радиаций: света, рентгеновского или γ -излучения, α -излучения, потока нейтронов.

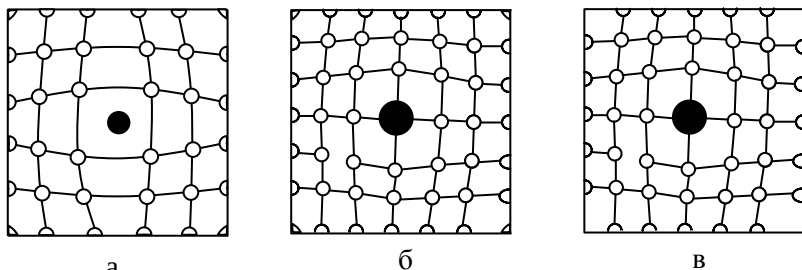


Рисунок 56 – Атомные дефекты: а– дефекты Шотки, б– дефекты Френкеля, в– внедрение в решетку чужеродного атома или иона

К электронным дефектам относятся избыточные электроны, недостаток электронов (незаполненные валентные связи в кристалле — дырки) и экситоны. Последние представляют собой парные дефекты, состоящие из электрона и дырки, которые связаны кулоновскими силами.

Атомные дефекты проявляются в виде вакантных узлов (дефекты Шотки, рис. 56, а), в виде смещения атома из узла в междоузлие (дефекты Френкеля, рис. 56, б), в виде внедрения в решетку чужеродного атома или иона (рис. 56, в). В ионных кристаллах для сохранения электронейтральности кристалла концентрации дефектов Шотки и Френкеля должны быть одинаковыми как для катионов, так и для анионов.

К линейным (одномерным) дефектам кристаллической решетки относятся дислокации (в переводе на русский язык слово «дислокация» означает «смещение»). Простейшими видами дислокаций являются краевая и винтовая дислокации. О характере их можно судить по рисунку 57.

На рисунке 57, а изображено строение идеального кристалла в виде семейства параллельных друг другу атомных плоскостей. Если одна из этих плоскостей обрывается внутри кристалла (рис. 57, б), то место обрыва ее образует краевую дислокацию. В случае винтовой дислокации (рис. 57, в) характер смещения атомных плоскостей иной. Здесь нет обрыва внутри кристалла какой-нибудь из атомных плоскостей, но сами атомные плоскости представляют собой систему, подобную винтовой лестнице.

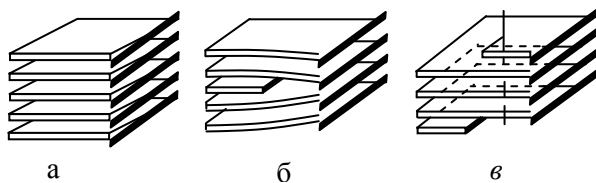


Рисунок 57 – Простейшие виды дислокаций:
а – идеальный кристалл; б – краевая дислокация; в – винтовая дислокация

По существу, это одна атомная плоскость, закрученная по винтовой линии. Если обходить по этой плоскости вокруг оси винтовой дислокации, то с каждым оборотом будем подниматься или опускаться на один шаг винта, равный межплоскостному расстоянию.

Детальное исследование строения кристаллов (с помощью электронного микроскопа и другими методами) показало, что монокристалл состоит из большого числа мелких блоков, слегка дезориентированных друг относительно друга. Пространственную решетку внутри каждого блока, можно считать достаточно совершенной, но размеры этих областей идеального порядка внутри кристалла очень малы: полагают, что линейные размеры блоков лежат в пределах от 10^{-6} до 10^{-4} см.

Любая конкретная дислокация может быть представлена как сочетание краевой и винтовой дислокации.

К двумерным (плоскостным) дефектам относятся границы между зернами кристаллов, ряды линейных дислокаций. Сама поверхность кристалла тоже может рассматриваться как двумерный дефект.

Точечные дефекты типа вакансий имеются в каждом кристалле, как бы тщательно он ни выращивался. Более того, в реальном кристалле вакансии постоянно зарождаются и исчезают под действием тепловых флуктуаций. По формуле Больцмана равновесная концентрация вакансий c_v в кристалле при данной температуре (T) определится так:

$$\frac{n_v}{n} = e^{-\frac{E_v}{kT}} \quad (8.1)$$

где n — число атомов в единице объема кристалла, e — основание натуральных логарифмов, k — постоянная Больцмана, E_v — энергия образования вакансий.

Для большинства кристаллов энергия образования вакансий примерно равна 1 эв, при комнатной температуре $kT \approx 0,025$ эв,

следовательно, $\frac{n_v}{n} \approx e^{-\frac{1}{0,025}} \approx 10^{-14}$.

При повышении температуры относительная концентрация вакансий довольно быстро растет: при $T = 600^\circ \text{ К}$ она достигает 10^{-5} , а при 900° К — 10^{-2} .

Аналогичные рассуждения можно сделать относительно концентрации дефектов по Френкелю, с учетом того, что энергия образования внедрений значительно больше (порядка 3—5 эв).

Хотя относительная концентрация атомных дефектов может быть небольшой, но изменения физических свойств кристалла, вызванные ими, могут быть огромными. Атомные дефекты могут влиять на механические, электрические, магнитные и оптические свойства кристаллов. В качестве иллюстрации приведем лишь один пример: тысячные доли атомного процента некоторых примесей к чистым полупроводниковым кристаллам изменяют их электрическое сопротивление в 10^5 — 10^6 раз.

Дислокации, являясь протяженными дефектами кристалла, охватывают своим упругим полем искаженной решетки гораздо большее число узлов, чем атомные дефекты. Ширина ядра дислокации составляет всего несколько периодов решетки, а длина его достигает многих тысяч периодов. Энергия дислокаций оценивается величиной порядка $4 \cdot 10^{-19}$ дж на 1 м длины дислокации. Энергия дислокаций, рассчитанная на одно межатомное расстояние вдоль длины дислокации, для разных кристаллов лежит в пределах от 3 до 30 эв. Такая большая энергия, необходимая для создания дислокаций, является причиной того, что число их практически не зависит от температуры (атермичность дислокаций). В отличие от вакансий

(см. формулу (8.1)), вероятность возникновения дислокаций за счет флуктуации теплового движения исчезающе мала для всего интервала температур, в котором возможно кристаллическое состояние.

Важнейшим свойством дислокаций является их легкая подвижность и активное взаимодействие между собой и с любыми другими дефектами решетки. Не рассматривая механизм движения дислокаций, укажем, что для того, чтобы вызвать движение дислокации, достаточно создать в кристалле небольшое напряжение сдвига порядка $0,1 \text{ кг/мм}^2$. Уже под влиянием такого напряжения дислокация будет перемещаться в кристалле, пока не встретит какого-либо препятствия, которым может быть граница зерна, другая дислокация, атом внедрения и т.д. При встрече с препятствием дислокация искривляется, огибает препятствие, образуя расширяющуюся дислокационную петлю, которая затем отшнуровывается и образует отдельную дислокационную петлю, причем в области обособленной расширяющейся петли остается отрезок линейной дислокации (между двумя препятствиями), который под воздействием достаточного внешнего напряжения снова будет изгибаться, и весь процесс повторится снова. Таким образом, видно, что при взаимодействии движущихся дислокаций с препятствиями происходит рост числа дислокаций (их размножение).

В недеформированных металлических кристаллах через площадку в 1 см^2 проходит 10^6 — 10^8 дислокаций, при пластической деформации плотность дислокаций возрастает в тысячи, а иногда и в миллионы раз.

Рассмотрим, какое влияние оказывают дефекты кристалла на его прочность.

Прочность идеального кристалла можно рассчитать как силу, необходимую для того, чтобы оторвать атомы (ионы, молекулы) друг от друга, либо сдвинуть их, преодолев силы межатомного сцепления, т. е. идеальная прочность кристалла должна определяться произведением величины сил межатомной связи на количество атомов, приходящихся на единицу площади соответствующего сечения кристалла. Прочность же реальных кристаллов на сдвиг обычно на три-четыре порядка ниже расчетной идеальной прочности. Такое большое снижение

прочности кристалла нельзя объяснить уменьшением рабочей площади поперечного сечения образца за счет пор, каверн и микротрещин, так как при ослаблении прочности в 1000 раз каверны должны были бы занимать 99,9% площади поперечного сечения кристалла.

С другой стороны, прочность монокристаллических образцов, во всем объеме которых сохраняется приблизительно единая ориентация кристаллографических осей, значительно ниже прочности поликристаллического материала. Известно также, что в ряде случаев кристаллы с большим числом дефектов обладают более высокой прочностью, чем кристаллы с меньшим количеством дефектов. Сталь, например, представляющая собой железо, «испорченное» примесью углерода и другими присадками, обладает значительно более высокими механическими свойствами, чем чистое железо.

8.2 Образование точечных дефектов

Существует три основных механизма образования точечных дефектов в кристалле.

1) Закалка. Кристалл нагревают до значительной температуры (повышенной), при этом каждой температуре соответствует вполне определенная концентрация точечных дефектов (равновесная концентрация). При каждой температуре устанавливается равновесная концентрация точечных дефектов. Чем больше температура, тем больше концентрация точечных дефектов. Если таким образом нагретый материал резко охладить, то в этом случае эта избыточная концентрация точечных дефектов окажется «замороженной», то есть не соответствующей этой низкой температуре. Таким образом, получают избыточную по отношению к равновесной концентрации точечных дефектов.

2) Воздействие на кристалл внешними силами (полями). В этом случае к кристаллу подводится энергия, достаточная для образования точечных дефектов.

3) Облучение кристалла частицами высоких энергий. За счет внешнего облучения в кристалле возможны три основных эффекта:

- I. Упругое взаимодействие частиц с решеткой.
- II. Неупругое взаимодействие (ионизация электронов в решетке) частиц с решеткой.
- III. Все возможные ядерные трансмутации.

Во 2-м и 3-м эффектах всегда присутствует и первый эффект. Эти упругие взаимодействия сказываются двояко: с одной стороны, они проявляются в виде упругих колебаний решетки, приводящих к образованию структурных дефектов, с другой стороны. При этом энергия падающего излучения должна превосходить пороговую энергию образования структурных дефектов. Эта пороговая энергия обычно в 2–3 раза превосходит энергию, необходимую для образования такого структурного дефекта в адиабатических условиях. В адиабатических условиях для кремния (Si) энергия адиабатического образования составляет 10 эВ, пороговая энергия составляет 25 эВ. Для образования вакансии в кремнии необходимо, чтобы энергия внешнего излучения как минимум была больше 25 эВ, а не 10 эВ (как для адиабатного процесса). Возможен вариант, что при значительных энергиях падающего излучения одна частица (1 квант) приводит к образованию не одного, а нескольких дефектов. Процесс может носить каскадный характер.

8.3 Концентрация точечных дефектов

Найдем концентрацию дефектов по Френкелю.

Предположим, что в узлах кристаллической решетки расположено N частиц. Из них n частиц перешли из узлов в междоузлие. Пусть энергия образования дефектов по Френелю будет E_{ϕ} . Тогда вероятность того, что еще одна частица перейдет из узла в междоузлие будет пропорциональна числу сидящих еще в узлах частиц $(N-n)$, и больцмановскому множителю $e^{-\frac{E_{\phi}}{kT}}$, то есть пропорциональна $(N-n)e^{-\frac{E_{\phi}}{kT}}$. А общее число частиц перешедших из узлов в междоузлие, пропорционально $\alpha(N-n)e^{-\frac{E_{\phi}}{kT}}$, где α – коэффициент

пропорциональности. Найдем число частиц переходящих из междоузлий в узлы. Это число пропорционально n , и пропорционально числу свободных мест в узлах, а точнее, вероятности того, что частица наткнется на пустой узел, то есть $\sim \frac{n}{N} \times \beta \frac{n}{N}$. Тогда суммарное изменение числа частиц будет равна разности этих величин:

$$\frac{dn}{dt} = \alpha(N - n)e^{-\frac{E_{\phi}}{kT}} - \beta \frac{n^2}{N}.$$

С течением времени потоки частиц из узлов в междоузлия и в обратном направлении станут равны друг другу, то есть устанавливается стационарное состояние. Так как число частиц в междоузлиях много меньше общего числа узлов, то можно считать и $\frac{dn}{dt} = 0$. Отсюда найдем

$$n_{\phi} = \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}} N e^{-\frac{E_{\phi}}{2kT}} - \text{концентрация дефектов по Френкелю,}$$

где α и β – неизвестные коэффициенты. Используя статистический подход, к концентрации дефектов по Френкелю и учитывая, что N' – число междоузлий, мы можем найти

концентрацию дефектов по Френкелю: $n_{\phi} = \sqrt{NN'} e^{-\frac{E_{\phi}}{2kT}}$, где N – число частиц, N' – число междоузлий.

Процесс образования дефектов по Френкелю является бимолекулярным процессом (двух частичный процесс). В то же время процесс образования дефектов по Шотки является мономолекулярным процессом.

Дефект по Шотки представляет одну вакансию. Проведя рассуждения, аналогичные расчету концентрации дефектов по Френкелю, получим формулу для концентрации дефектов по

Шотки в следующем виде: $n_{ш} = (N - n_{ш}) e^{-\frac{E_{ш}}{kT}}$, где $n_{ш}$ – концентрация дефектов по Шотки, $E_{ш}$ – энергия образования дефектов по Шотки. Так как процесс образования по Шотки

является мономолекулярным, то в отличие от формулы для концентрации дефектов по Френкелю, знаменатель показателя экспоненты в 2 раза меньше. Процесс образования, например дефектов по Френкелю, характерен для атомных кристаллов. Для ионных кристаллов дефекты, например по Шотки, могут образовываться лишь парами. Это происходит вследствие выполнения правила электронейтральности ионного кристалла. Необходимо чтобы на поверхность выходили одновременно пары ионов противоположного знака. То есть концентрация таких парных дефектов может быть представлена в виде

бимолекулярного процесса: $n_{\phi} = \sqrt{NN'} e^{-\frac{E_p}{2kT}}$. Теперь можно найти отношение концентраций дефектов по Френкелю к

концентрации дефектов по Шотки: $\frac{n_{\phi}}{n_p} \sim e^{-\frac{E_{\phi}E_p}{2kT}}$. Энергия

образования парных дефектов по Шотки E_p и энергия образования дефектов по Френкелю E_{ϕ} имеют величину порядка 1 эВ и могут отличаться друг от друга на несколько десятых эВ. Множитель kT для комнатных температур имеет значение

порядка 0,03 эВ. Тогда $\frac{n_{\phi}}{n_p} \sim e^{\pm 10}$. Отсюда следует, что для

конкретного кристалла будет преобладать один конкретный тип точечных дефектов.

8.4 Скорость перемещения дефектов по кристаллу

Диффузия – это процесс перемещения частиц в кристаллической решетке на макроскопические расстояния вследствие флуктуаций тепловой энергии. Если перемещающиеся частицы являются частицами самой решетки, то речь идет о самодиффузии. Если в перемещении участвуют частицы, являющиеся чужеродными, то речь идет о гетеродиффузии. Перемещение этих частиц в решетке может осуществляться несколькими механизмами:

- 1) За счет движения междоузельных атомов.
- 2) За счет движения вакансий.
- 3) За счет взаимного обмена местами междоузельных атомов и вакансий.

8.4.1 Диффузия за счет движения междоузельных атомов

Фактически носит двухступенчатый характер:

- I. Междоузельный атом должен образоваться в решетке;
- II. Междоузельный атом должен перемещаться в решетке.

Положением в междоузлиях соответствует минимум потенциальной энергии.

Пример: имеем пространственную решетку. Пусть частица находится в междоузлии (рис. 58).

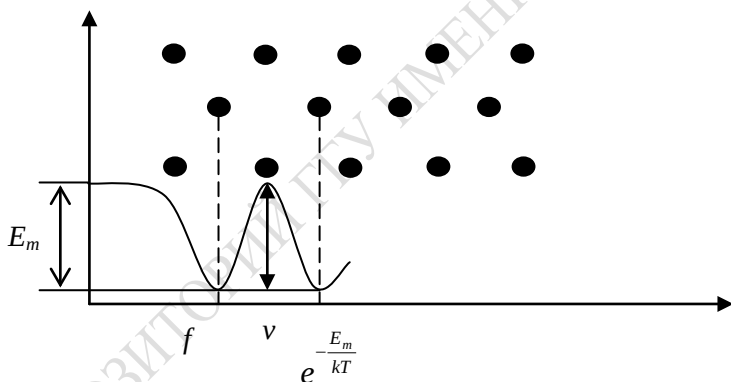


Рисунок 58 – Пространственная решетка с частицей в междоузлии

Для того чтобы частица перешла из одного междоузлия в соседнее, она должна преодолеть потенциальный барьер высотой E_m . Частота перескоков частиц из одного междоузлия в

другое будет пропорциональна $e^{-\frac{E_m}{kT}}$. Пусть частота колебания

частиц равна v , а число соседних междоузлий равно Z . Тогда частота перескоков: $q = Zve^{-\frac{E_m}{kT}}$.

8.4.2 Диффузия за счет движений вакансий

Процесс диффузии за счет вакансий также является двухступенчатым. С одной стороны, вакансии должны образовываться, с другой стороны, они должны перемещаться. Следует отметить, что свободный узел, куда может переместиться частица, существует также лишь определенную

долю времени пропорционально $e^{-\frac{E_v}{kT}}$, где E_v – энергия образования вакансий. Частота перескоков будет иметь вид:

$q = Zve^{-\frac{E_v+E_m}{kT}} = Zve^{-\frac{Q}{kT}}$, где E_m – энергия движения вакансий, $Q=E_v+E_m$ – энергия активации диффузии.

8.5 Перемещение частиц на большие расстояния

Рассмотрим цепочку одинаковых атомов (рис. 59).

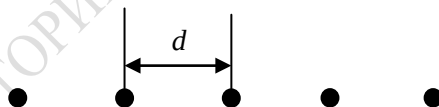


Рисунок 59 – Цепочка одинаковых атомов

Они расположены на расстоянии d друг от друга. Частицы могут смещаться влево или вправо. В силу равновероятности перемещения частиц в обоих направлениях среднее смещение частиц: $\bar{x} = \sum_n di = 0$. Найдём среднеквадратичное смещение:

$$\bar{x}^2 = \sum_n di \sum_n dj = \sum_n di^2 + 2 \sum_{i \neq j}^n didj, \text{ причем последнее слагаемое}$$

равно нулю, $2 \sum_{i \neq j}^n didj = 0$.

$\bar{x}^2 = nd^2$, где n – число переходов частиц. Оно может быть выражено $n = qt$. Тогда $\bar{x}^2 = qd^2t$. Величина qd^2 определяется параметрами данного материала. Поэтому обозначим: $\frac{qd^2}{2} = D$ – коэффициент диффузии, в итоге: $\sqrt{\bar{x}^2} = \sqrt{2Dt}$.

В трехмерном случае: $\sqrt{\bar{x}^2} = \sqrt{\frac{\bar{R}^2}{3}} = \sqrt{\frac{qd^2t}{3}}; D = \frac{qd^2}{6}$.

Подставив сюда значение q , получим: $D = \frac{Zvd^2}{6} e^{\frac{Q}{kT}} = D_0 e^{\frac{Q}{kT}}$,

где D_0 – частотный фактор диффузии, Q – энергия активации диффузии.

8.6 Макроскопическая диффузия

Рассмотрим простую кубическую решетку (рис. 60):

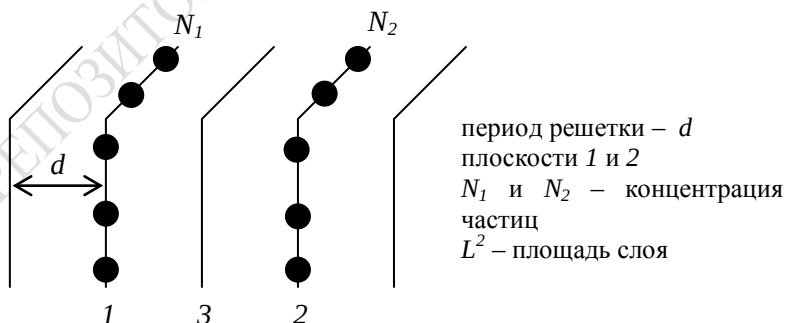


Рисунок 60 – Диффузия в простой кубической решетке

Мысленно между плоскостями 1 и 2 условно выделим плоскость 3 и найдем число частиц, пересекающих эту полуплоскость слева направо и справа налево. Пусть частота перескоков частиц равна q . Тогда за время равное $1/q$, полуплоскость 3 пересечет со стороны полуплоскости 1 $N_1/2$ частиц. Аналогично, за это же время $1/q$ выделенную полуплоскость со стороны полуплоскости 2 пересечет $N_2/2$ частиц. Тогда за время t изменение числа частиц в выделенной полуплоскости можно представить в следующем виде: $\frac{dN}{dt} = \frac{q}{2}(N_2 - N_1)$. Найдем концентрацию частиц – примесей в

полуплоскостях 1 и 2:

$$C_1 = \frac{N_1}{L^2 d}; C_2 = \frac{N_2}{L^2 d};$$

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{q}{2} L^2 d (C_2 - C_1)$$

Разность объемных концентраций C_1 и C_2 можно выразить в виде: $(C_2 - C_1) = \frac{dc}{dx} d$.

$\frac{dN}{dt} = -\frac{qd^2 L^2}{2} \frac{dc}{dx}$. Рассмотрим единичный выделенный слой ($L^2=1$). Мы знаем, что $D = \frac{qd^2}{2}$ – коэффициент диффузии, тогда:

$$\boxed{\frac{dN}{dt} = -D \frac{dc}{dx}} \text{ – первый закон диффузии Фика.}$$

Аналогична формула для 3-х мерного случая. Только вместо одномерного коэффициента диффузии $D = \frac{qd^2}{2}$ подставляем

коэффициент диффузии для 3-х мерного случая $D = \frac{qd^2}{6}$.

Используя такую аналогию рассуждения для концентрации, а не для числа носителей, как в предыдущем случае, можно найти второй закон диффузии Фика.

$$\boxed{\frac{dc}{dx} = -D \frac{d^2c}{dx^2}} - \text{второй закон Фика.}$$

Второй закон диффузии Фика очень удобен для расчетов и использования в практических приложениях. В частности для коэффициента диффузии различных материалов. Например, имеем какой-то материал, на поверхность которого нанесена примесь, поверхностная концентрация которой равна $Q \text{ см}^{-2}$. При нагреве данного материала осуществляется диффузия примеси внутрь объема материала. В этом случае в зависимости от времени устанавливается определенное распределение примеси по толщине материала для данной температуры. Аналитически распределение концентрации примеси можно получить, решая уравнение диффузии Фика в следующем виде:

$$C(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}.$$

Графически эта зависимость имеет следующий вид (рис. 61):

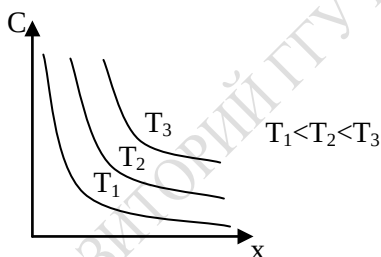


Рисунок 61 – Распределение концентрации примеси для различных температур

8.7 Экспериментальные методы исследования диффузии

8.7.1 Активационный метод

На поверхность материала наносят радиоактивную примесь, далее осуществляется диффузия этой примеси внутрь материала. Затем послойно удаляют часть материала и исследуют активность или оставшегося материала, или стравленного слоя. Таким образом находят распределение концентрации C по поверхности $X(C(x))$. Затем, используя полученное экспериментальное значение и последнюю формулу, вычисляют коэффициент диффузии.

8.7.2 Химические методы

Они основаны на том, что при диффузии примеси, в результате ее взаимодействия с основным материалом образуются новые химические соединения с отличными от основных свойств решетки.

8.7.3 Методы р-п перехода

За счет диффузии примеси в полупроводниках на какой-то глубине полупроводника образуется область, в которой меняется тип его проводимости. Далее определяют глубину залегания р-п перехода и по ней судят о концентрации примесей на этой глубине. И далее делают по аналогии с 1-ым и 2-ым случаем.

Лекция 9

Теплоемкость

- 9.1 Теплоемкость
- 9.2 Электронная теплоемкость
- 9.3 Теплоемкость кристаллов. Теория Эйнштейна
- 9.4 Колебания систем с большим числом степеней свободы
- 9.5 Теория Дебая
- 9.6 Фононы
- 9.7 Теплопроводность твердых тел
 - 9.7.1 Понятие о коэффициенте теплопроводности
 - 9.7.2 Механизмы теплопроводности твердых тел

9.1 Теплоемкость

Коэффициент объемного расширения твердых тел мал, поэтому различие между теплоемкостями при постоянном давлении и при постоянном объеме невелико. Для комнатной температуры C_p больше C_v на 3—5%, но эта разность возрастает с повышением температуры.

В соответствии с этим при дальнейшем изложении не имеет смысла подразделять C_p и C_v и можно пользоваться одним обозначением C . Из молекулярной физики известно, что теплоемкость при постоянном объеме есть первая производная по температуре от внутренней энергии тела:

$$C_v = \frac{dU}{dT}$$

или для твердых тел

$$C = \frac{dU}{dT} \quad (9.1)$$

Внутренняя энергия твердого тела U складывается из энергии колебательного движения частиц, находящихся в узлах решетки, и из взаимной потенциальной энергии этих частиц.

Вообще говоря, колебания узлов решетки не являются независимыми, но при достаточно высоких температурах, когда

энергия колебаний становится большой, в первом приближении частицы можно рассматривать как независимые.

Полная энергия колеблющейся частицы E равна сумме потенциальной и кинетической энергии: $E = \Pi + E_K$.

Если масса частицы — m , амплитуда колебания — A и круговая частота — ω , то

$$\Pi = \frac{1}{2} m \omega^2 A^2 \cdot \cos^2 \omega t \text{ и } E_K = \frac{1}{2} m \omega^2 A^2 \cdot \sin^2 \omega t$$

Частота тепловых колебаний решетки очень велика, поэтому даже за малый промежуток времени произойдет большое число колебаний. А это значит, что среднее значение потенциальной энергии за какое-то время будет равно среднему значению кинетической энергии за то же время (усредненное по времени значение квадрата синуса равно усредненному значению квадрата косинуса), т. е.

$$\overline{\Pi} = \overline{E_K} \text{ и } \overline{E} = \overline{\Pi} + \overline{E_K} = 2\overline{E_K}.$$

Если допустить, что и для твердого тела справедлива гипотеза о равномерном распределении энергии теплового движения по степеням свободы (на каждую степень свободы приходится энергия $\varepsilon = \frac{1}{2} kT$). Указанное допущение является применением классической теории теплоемкостей к твердому телу, то полная энергия колебания одного узла решетки выразится формулой

$$E_1 = 2E_{K1} = 2i\varepsilon = 2 \cdot 3 \cdot \frac{1}{2} kT = 3kT, \quad (9.2)$$

так как для поступательного движения точки число степеней свободы $i = 3$. Зная это, легко написать выражение для внутренней энергии одного моля вещества U_μ (для атомных решеток молекулярный вес совпадает с атомным, так как молекула состоит из одного атома):

$$U_\mu = E_1 N_A = 3kTN_A = 3RT, \quad (9.3)$$

где N_A — число Авогадро, R — универсальная газовая постоянная ($N_A k = R$). Тогда молярная теплоемкость (C_μ) твердых тел будет

$$C_{\mu} = \frac{dU_{\mu}}{dT} = 3R \approx 6 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1} \quad (9.4)$$

(так как $R = 2 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$), т. е. атомные теплоемкости всех химически простых кристаллических тел при достаточно высокой температуре одинаковы и равны $6 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$. Эта закономерность давно известна в физике как закон Дюлонга и Пти.

Французские физики Дюлонг и Пти, исследуя теплоемкости твердых тел, еще в 1819 г. (задолго до создания классической теории теплоемкостей) из опытных данных установили этот закон.

Таблица 9 – Атомные теплоемкости при комнатной температуре

Элемент	C_{μ} , кал·моль- 1·град-1	Элемент	C_{μ} , кал·моль- 1·град-1
Алюминий	6,14	Серебро	6,13
Железо	6,39	Цинк	6,10
Золото	6,36	Йод	6,6
Кадмий	6,11	Кремний	4,64
Медь	5,90	Бор	2,51
Олово	6,63	Углерод (алмаз)	1,35
Платина	6,29		

Из таблицы 9 видно, что для многих твердых тел (главным образом металлов) комнатная температура уже является достаточно высокой, чтобы колебания атомов можно было рассматривать как независимые. Но для алмаза, бора и кремния получается большое отклонение от закона Дюлонга и Пти, следовательно, комнатная температура для них не является достаточно высокой. Атомная теплоемкость алмаза приближается к $6 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$ лишь при температуре около 1000°C .

Если аналогичные рассуждения произвести для ионных кристаллов, то можно сделать вывод, что двухатомные кристаллы должны иметь $C_\mu = 12 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$, а трехатомные — $C_\mu = 18 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$ и т. д. (в моле двухатомного кристалла содержится $2 N_A$ узлов решетки, трехатомного — $3 N_A$).

Эта закономерность оправдывается для ряда кристаллов, как видно из таблицы 10.

Таблица 10 – Молярные теплоемкости ионных кристаллов при комнатной температуре

Кристалл	$C_\mu, \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$
CuO	11,3
NaCl	12,1
CaCl ₂	18,2
BaCl ₂	18,6

На первый взгляд кажется, что выводы классической теории теплоемкостей применительно к твердому телу дают хорошее совпадение с экспериментальными данными. Но более глубокое рассмотрение вопроса приводит к заключению о том, что эти выводы находятся в резком противоречии с опытом.

Одним из серьезных недостатков классической теории теплоемкости твердого тела применительно к металлам является ее вывод о доле электронной теплоемкости.

В качестве другого недостатка этой теории рассмотрим зависимость теплоемкости от температуры.

По классической теории теплоемкость твердого тела не зависит от температуры

$$C_\mu = \frac{dU_\mu}{dT} = 3R = \text{const} . \quad (9.5)$$

На самом же деле теплоемкость уменьшается с понижением температуры и стремится к нулю при приближении температуры к абсолютному нулю.

Общий характер зависимости атомной теплоемкости некоторых простых кристаллических тел от температуры графически изображен на рисунке 63.

Из рисунка 62 видно, что только при каких-то «достаточно высоких» температурах атомная теплоемкость простых твердых тел достигает величины $6 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$, соответствующей закону Дюлонга и Пти. Какова же эта температура?

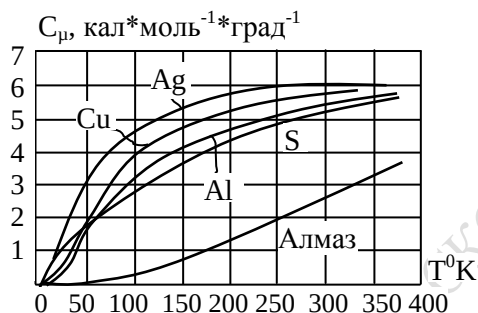


Рисунок 62 – График зависимости атомной теплоемкости некоторых простых кристаллических тел от температуры

С позиции классической теории теплоемкости нельзя объяснить не только этот вопрос, но и сам факт изменения теплоемкости с температурой. Для объяснения этого факта необходимо принять модель твердого тела, предложенную Дебаем. Подробнее подход Дебая будет описан ниже (п. 9.4 – 9.5). Исходя из этой модели можно сделать вывод, что теплоемкость твердого тела должна существенно уменьшаться при понижении температуры кристалла ниже его характеристической (дебаевской) температуры, когда энергия, приходящаяся на одну степень свободы, становится недостаточной для возбуждения высокочастотных фононов (аналогичное явление «вымерзания» степеней свободы при низких температурах имеет место и в газах). Следовательно, температура, при которой выполняется закон Дюлонга и Пти, должна быть выше характеристической температуры Θ данного вещества. Значения характеристических температур для некоторых веществ приводятся в таблице 11.

Таблица 11 – Значения характеристических температур для некоторых веществ

Вещество	Θ , °K
Бериллий	1160
Магний	406
Железо	467
Медь	339
Алюминий	418
Алмаз	~2000
Кремний	658
Германий	366
Свинец	94

О том, что дебаевская температура не является абстракцией, введенной для пояснения квантовых представлений в модели твердого тела Дебая, а характеризует реально существующий параметр твердого тела, можно судить по рисунку 63.

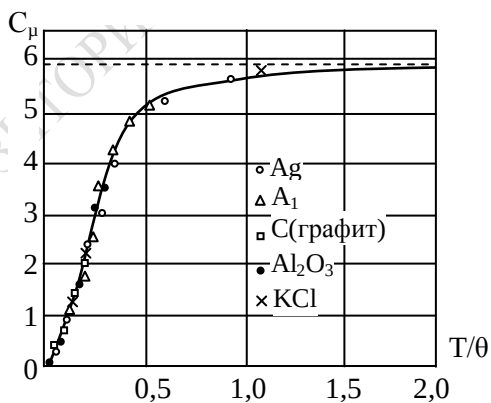


Рисунок 63 – Изменение молярной теплоемкости некоторых тел с температурой

На этом рисунке показано изменение молярной теплоемкости некоторых тел с температурой, только по оси абсцисс отложена не абсолютная температура, а ее отношение к характеристической температуре T/Θ . График этой функции оказывается одинаковым для различных твердых тел.

Исследуя теоретически с позиций квантовой теории вопрос о внутренней энергии кристаллов, Дебай нашел, что при температурах, близких к абсолютному нулю, внутренняя энергия твердого тела пропорциональна четвертой степени абсолютной температуры

$$U = aT^4, \quad (9.6)$$

где a — постоянный множитель, зависящий от природы кристалла.

Из этого соотношения можно найти выражение для теплоемкости

$$C = \frac{dU}{dT} = 4aT^3. \quad (9.7)$$

Применительно к атомной теплоемкости в формуле (9.7) коэффициент $a = \frac{3\pi^4 R_0}{5\Theta^3}$

и атомная теплоемкость может быть рассчитана по формуле

$$C_\mu = \frac{12\pi^4 R_0}{5\Theta^3} T^3 \quad (9.8)$$

Следовательно, вблизи абсолютного нуля теплоемкость твердого тела пропорциональна кубу абсолютной температуры. Эта закономерность носит название *закона кубов Дебая*. Область применения закона кубов лежит ниже температуры, равной $\Theta/50$. При более высоких температурах от $\Theta/50$ до Θ находится промежуточная область, для которой пока не удалось установить количественную связь между теплоемкостью и температурой. Выше характеристической температуры Θ , как указывалось раньше, теплоемкость твердого тела не зависит от температуры (закон Дюлонга и Пти).

Опытные исследования теплоемкостей различных кристаллических тел при низких температурах показали, что закон кубов Дебая оправдывается не для всех кристаллов, а только для таких, для которых атомы в кристаллической решетке связаны со своими соседями примерно одинаково прочно во всех трех направлениях. Для слоистых кристаллов типа графита, в которых силы связи между соседними атомами внутри слоя значительно больше сил связи между ближайшими атомами из двух соседних слоев, теплоемкость при температурах, близких к абсолютному нулю, оказывается пропорциональной квадрату абсолютной температуры. Обнаружены и такие кристаллы, для которых теплоемкость близ абсолютного нуля пропорциональна первой степени температуры. Такие кристаллы имеют нитевидное или цепочечное строение. Силы связи внутри нити много больше, чем между соседними нитями.

Теория Дебая приводит к выводам, которые хорошо совпадают с экспериментальными данными в широком интервале температур, но и она не свободна от недостатков. Трудно, например, согласиться с тем, что энергия кристалла отождествляется с энергией стоячих волн. В стоячей волне узлы и пучности закономерно распределены в пространстве, поэтому исключается возможность тепловых флуктуации, совершенно неизбежных при тепловом движении.

Дебаевская модель твердого тела является упрощенным представлением твердого тела в виде изотропной упругой среды, способной совершать колебания в конечном интервале частот от нуля до $\nu_{\text{макс}} = k\Theta/h$.

Поэтому и выводы этой теории (например, зависимость теплоемкости от температуры) хорошо совпадают с экспериментальными данными только для кристаллов с простыми решетками (химические элементы и некоторые простые соединения типа галоидных солей или окислов). К телам сложной структуры теория Дебая неприменима, так как энергетический спектр колебаний таких тел оказывается чрезвычайно сложным. В молекулярных кристаллах, например, кроме поступательно-колебательного движения молекулы как

целого, приходится учитывать ее крутильные колебания и колебания атомов или групп атомов внутри молекулы.

Теплоемкость твердого тела определяется колебаниями узлов кристаллической решетки, а характер этих колебаний зависит от структуры решетки. Если при изменении температуры в твердом теле происходят структурные изменения, то их безошибочно можно обнаружить по нарушению монотонности графика температурной зависимости теплоемкости. Изучение температурного хода теплоемкости позволяет обнаружить фазовые переходы второго рода, которые не сопровождаются ни тепловым эффектом, ни изменением объема, но теплоемкость близ точки перехода изменяется скачком.

9.2 Электронная теплоемкость

Рассмотрим простейший случай. Из классических представлений электронный газ можно рассматривать как идеальный моноатомный газ. К последнему применим закон равномерного распределения энергии по степеням свободы. То

есть на каждый электрон приходится $\frac{3}{2}kT$ энергии. Тогда

исходя из классических представлений мы будем иметь суммарную теплоемкость $C_v = 3Nk + \frac{3}{2}Nk = \frac{9}{2}Nk$. Полученное

выражение не соответствует экспериментальным данным как для металлов, у которых высокая концентрация внешних электронов, так и для диэлектриков, для которых она стремится к 0. Эксперимент дает примерно одинаковую теплоемкость, приблизительно равную $3Nk$. А наши расчеты дают другую величину. То есть наше предположение о применимости к электронам классических представлений (в частности закона равномерного распределения энергии по степеням свободы) является слишком грубым. Необходимо учитывать квантово – механический характер поведения электронов в решетке. Это же относится и к решеточной теплоемкости. Поэтому для нахождения вклада электрона в суммарную теплоемкость,

необходимо учитывать не все электроны данного кристалла, а лишь те, которые лежат в полосе шириной kT , вблизи уровня Ферми. С учетом таких электронов электронная теплоемкость C_e может быть представлена в виде: $C_e = \gamma T$. Тогда суммарная теплоемкость может быть представлена в виде: $C = C_{\text{реш}} + C_{\text{электр.}} = \alpha T^3 + \gamma T$. Проанализируем случай, когда вклад второго слагаемого в суммарную теплоемкость будет существенным. Вклад C_e будет существенным для двух интервалов температур:

1) $T \rightarrow 0$ (очень низкие температуры): $\gamma T > \alpha T$.

2) $T \rightarrow \infty$ (очень высокие температуры). В этом случае решеточная теплоемкость стремится к постоянному значению, которое можно рассчитать, в частности, по классической теории Дюлонга и Пти. Ограничений на C_e никаких нет. Тогда $\gamma T > \text{const.}$ И вклад электронной теплоемкости в этом случае также является определяющим.

9.3 Теплоемкость кристаллов. Теория Эйнштейна

Согласно классическим представлениям кристалл, состоящий из N атомов, является системой с $3N$ колебательными степенями свободы, на каждую из которых приходится в среднем энергия kT ($1/2kT$ в виде кинетической и $1/2kT$ в виде потенциальной энергии). Из этих представлений вытекает закон Дюлонга и Пти, который утверждает, что молярная теплоемкость всех химически простых тел в кристаллическом состоянии одинакова и равна $3R$. Этот закон выполняется достаточно хорошо только при сравнительно высоких температурах. При низких температурах теплоемкость кристаллов убывает, стремясь к нулю при приближении к 0 К.

Значение kT для средней энергии колебательного движения получается в предположении, что энергия гармонического осциллятора может принимать непрерывный ряд значений. Мы установили, что колебательная энергия квантуется. Это приводит к тому, что средняя энергия колебания оказывается

отличной от kT . Энергия гармонического осциллятора может иметь значения

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad (n=0, 1, 2, \dots).$$

Приняв, что распределение осцилляторов по состояниям с различной энергией подчиняется закону Больцмана, можно найти среднее значение энергии гармонического осциллятора $\langle\varepsilon\rangle$. Таким образом,

$$\langle\varepsilon\rangle = \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}. \quad (9.9)$$

Теория теплоемкости кристаллических тел, учитывающая квантование колебательной энергии, была создана Эйнштейном (1907) и впоследствии усовершенствована Дебаем (1912).

Эйнштейн отождествил кристаллическую решетку из N атомов с системой $3N$ независимых гармонических осцилляторов с одинаковой собственной частотой ω . Существование нулевой энергии колебаний было установлено значительно позже, лишь после создания квантовой механики. Поэтому Эйнштейн исходил из планковского значения энергии гармонического осциллятора $\varepsilon_n = n\hbar\omega$. Соответственно в использованном Эйнштейном выражении для $\langle\varepsilon\rangle$ слагаемое $1/2\hbar\omega$ отсутствовало.

Умножив второе слагаемое выражения на $3N$, Эйнштейн получил для внутренней энергии кристалла формулу

$$U = \frac{3N\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}.$$

Продифференцировав выражение по температуре, Эйнштейн нашел теплоемкость кристалла:

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3N\hbar\omega}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2} e^{\hbar\omega/kT} \frac{\hbar\omega}{kT^2}. \quad (9.10)$$

Рассмотрим два предельных случая.

1. Высокие температуры $kT \gg \hbar\omega$. В этом случае можно положить $e^{\hbar\omega/kT} \approx 1 + \frac{\hbar\omega}{kT}$ в знаменателе и $e^{\hbar\omega/kT} \approx 1$ — в

числителе формулы (9.10), В результате для теплоемкости получается значение $C = 3Nk$.

Таким образом, мы пришли к закону Дюлонга и Пти.

2. Низкие температуры ($kT \ll \hbar\omega$). При этом условии единицей в знаменателе выражения можно пренебречь. Тогда формула для теплоемкости принимает вид

$$C = \frac{3N(\hbar\omega)^2}{kT^2} e^{-\hbar\omega/kT}. \quad (9.11)$$

Экспоненциальный множитель изменяется значительно быстрее, чем T^2 . Поэтому при приближении к абсолютному нулю выражение (9.12) будет стремиться к нулю практически по экспоненциальному закону.

Опыт показывает, что теплоемкость кристаллов изменяется вблизи абсолютного нуля не экспоненциально. Следовательно, теория Эйнштейна дает лишь качественно правильный ход теплоемкости при низких температурах. Количественного согласия с опытом удалось достигнуть Дебаю.

9.4 Колебания систем с большим числом степеней свободы

Чтобы разобраться в теории Дебая, нужно знать решение задачи о малых колебаниях системы с большим числом степеней свободы. В настоящем параграфе мы рассмотрим результаты решения этой задачи, не касаясь способов ее решения.

Положение системы с s степенями свободы может быть задано с помощью s величин q_i , которые называются обобщенными координатами системы. Роль обобщенных координат могут выполнять длины, углы, площади и т. д. Обобщенные координаты одной и той же системы можно выбирать различными способами. Можно показать, что такая система имеет s собственных частот ω_α (α — номер собственной частоты, пробегающий значения 1, 2, ..., s). При произвольном выборе обобщенных координат q_i общее решение уравнений движения имеет вид

$$q_i = \sum_{\alpha=1}^s A_{i\alpha} \cos(\omega_\alpha t + \delta_\alpha) \quad (i=1, 2, \dots, s).$$

Следовательно, каждая из функций q_i представляет собой, вообще говоря, суперпозицию s гармонических колебаний с частотами ω_α

Энергия системы определяется выражением

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^s a_{ik} \dot{q}_i \dot{q}_k + \frac{1}{2} \sum_{l,m=1}^s b_{lm} q_l q_m,$$

где первая сумма дает кинетическую, а вторая — потенциальную энергию системы; a_{ik} и b_{lm} — размерные коэффициенты. Таким образом, в выражение для энергии входят, вообще говоря, не только квадраты обобщенных координат q , или обобщенных скоростей $\dot{q}_i$, но и произведения координат или скоростей, соответствующих различным степеням свободы системы. Оказывается, можно выбрать обобщенные координаты системы так, что изменение каждой из них будет представлять собой простое гармоническое колебание, совершающееся с одной из собственных частот ω_α .

Обозначив эти координаты посредством ξ_α , можно написать:

$$\xi_\alpha = B_\alpha \cos(\omega_\alpha t + \delta_\alpha) \quad (\alpha=1, 2, \dots, s).$$

Обобщенные координаты ξ_α совершают независимо друг от друга гармоническое колебание, каждая со своей частотой ω_α . Выбранные так обобщенные координаты называются нормальными (или главными), а совершаемые ими гармонические колебания — нормальными колебаниями системы.

Заметим, что изменения во времени произвольно выбранных обобщенных координат q_i могут быть представлены в виде суперпозиции нормальных колебаний ξ_α :

$$q_i = \sum_{\alpha=1}^s C_{i\alpha} \xi_\alpha \quad (i=1, 2, \dots, s).$$

Выражение для энергии в нормальных координатах имеет вид

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^s a_{\alpha} \xi_{\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^s b_{\alpha} \xi_{\alpha}^2 = \sum_{\alpha=1}^s \left(\frac{1}{2} a_{\alpha} \xi_{\alpha}^2 + \frac{1}{2} b_{\alpha} \xi_{\alpha}^2 \right).$$

Следовательно, энергия системы равна сумме энергий, приходящихся на каждое из нормальных колебаний в отдельности.

В качестве примера рассмотрим систему из двух одинаковых связанных невесомой пружиной математических маятников (рис. 64). Предположим, что маятники могут совершать колебания только в плоскости чертежа, так что система имеет две степени свободы. Положение системы может быть задано углами отклонения обоих маятников от вертикального положения, либо углом отклонения одного из маятников и длиной пружины и т. д.

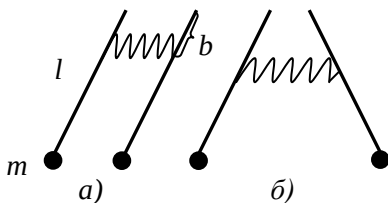


Рисунок 64 – Система из двух одинаковых связанных невесомой пружиной математических маятников

Решение уравнений движения дает для углов отклонения маятников от положения равновесия φ_1 и φ_2 выражения:

$$\varphi_1 = A_1 \cos(\omega_1 t + \delta_1) + A_2 \cos(\omega_2 t + \delta_2),$$

$$\varphi_2 = A_1 \cos(\omega_1 t + \delta_1) - A_2 \cos(\omega_2 t + \delta_2).$$

Здесь A_1 , A_2 , δ_1 и δ_2 — постоянные, определяемые из начальных условий, ω_1 и ω_2 — собственные частоты системы, равные:

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{g}{l}}, \quad \omega_2 = \sqrt{\frac{g}{l} + 2 \frac{kb^2}{ml^2}}$$

(m — масса, l — длина маятников, k — жесткость пружины, δ — расстояние от точки подвеса до точки крепления пружины).

Легко сообразить, что колебания φ_1 и φ_2 можно представить в виде

$$\begin{aligned}\varphi_1 &= \xi_1 + \xi_2, \quad \varphi_2 = \xi_1 - \xi_2, \\ \xi_1 &= \frac{\varphi_1 + \varphi_2}{2} = A_1 \cos(\omega_1 t + \delta_1), \\ \xi_2 &= \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{2} = A_2 \cos(\omega_2 t + \delta_2).\end{aligned}\quad (9.13)$$

Эти две функции представляют собой нормальные колебания данной системы. Если маятники отвести в одну и ту же сторону на одинаковый угол $\varphi_{10} = \varphi_{20}$ и отпустить без толчка, то будет совершаться только первое нормальное колебание ($A_1 \neq 0, A_2 = 0$), причем $\varphi_1 = \varphi_2 = \xi_1$ (рис. 65, а). Если отвести маятники на одинаковый угол в противоположные стороны ($\varphi_{10} = -\varphi_{20}$) то будет совершаться только второе нормальное колебание ($A_1 = 0, A_2 \neq 0$), причем $\varphi_1 = -\varphi_2 = \xi_2$ (рис. 65, б). В первом случае маятники колеблются с частотой ω_1 , во втором — с частотой ω_2 , большей чем ω_1 . При иных начальных условиях будут одновременно совершаться оба нормальных колебания.

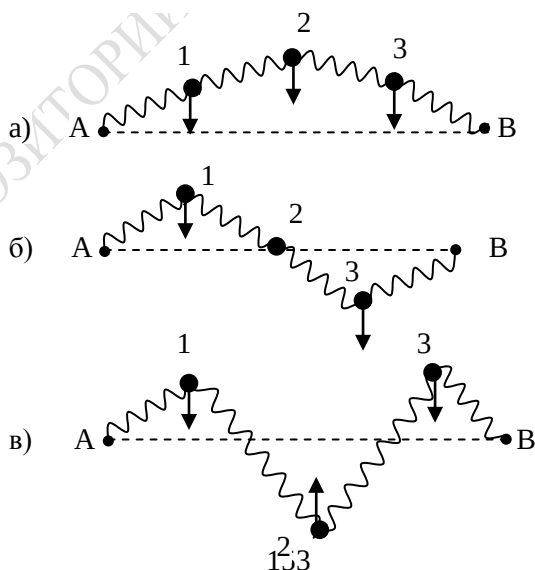


Рисунок 65 – Нормальные колебания

В качестве второго примера рассмотрим систему из трех одинаковых шариков, соединенных невесомыми одинаковыми пружинами (рис. 65). Концы пружин A и B закреплены неподвижно. Предполагается, что шарики могут перемещаться только в плоскости чертежа в направлениях, перпендикулярных к линии AB . При этих условиях система обладает тремя степенями свободы. Нормальные колебания показаны на рисунке 65. В случае a) все шарики движутся в одинаковой фазе; в случае $б$) шарики 1 и 3 колеблются в противофазе, шарик 2 неподвижен; $в$) случае в шарики 1 и 3 колеблются в одинаковой фазе, а шарик 2 по отношению к ним движется в противофазе.

9.5 Теория Дебая

Дебай учел, что колебания атомов в кристаллической решетке не являются независимыми. Смещение одного из атомов из положения равновесия влечет за собой смещения других соседних с ним атомов. Таким образом, кристалл представляет собой систему N упруго связанных друг с другом атомов, обладающую $s = 3N$ степенями свободы.

Ранее мы выяснили, что произвольное колебание струны является суперпозицией гармонических стоячих волн. Следовательно, каждое нормальное колебание струны представляет собой стоячую волну. Аналогично, каждому нормальному колебанию кристаллической решетки соответствует стоячая волна, устанавливающаяся в объеме кристаллического тела. Действительно, из-за связи между атомами колебание, возникшее в каком-то месте кристалла, передается от одного атома к другому, в результате чего возникает упругая волна. Дойдя до границы кристалла, волна отражается. При наложении прямой и отраженной волн образуется стоячая волна. Стоячие волны могут возникать лишь для частот (или длин волн), удовлетворяющих определенным условиям:

$$dN_{\omega} = \frac{\omega^2 d\omega}{2\pi^2 v^2}, \quad (9.12)$$

где v — фазовая скорость волны в кристалле. Подчеркнем, что теперь под dN_{ω} мы понимаем число стоячих волн, приходящихся на единицу объема.

Формула (9.12) не учитывает возможных видов поляризации волны. В твердой среде вдоль некоторого направления могут распространяться три разные волны с одним и тем же значением ω , отличающиеся направлением поляризации: одна продольная и две поперечные с взаимно перпендикулярными направлениями колебаний. В соответствии с этим формулу (9.12) нужно видоизменить следующим образом:

$$dN_{\omega} = \frac{\omega^2 d\omega}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_{\parallel}^3} + \frac{2}{v_{\perp}^3} \right).$$

Здесь $v_{\parallel}$ — фазовая скорость продольных, а $v_{\perp}$ — поперечных упругих волн. Положим для простоты, что $v_{\parallel} = v_{\perp} = v$. Тогда

$$dN_{\omega} = \frac{3\omega^2 d\omega}{2\pi^2 v^3}. \quad (9.13)$$

Максимальную частоту ω_m нормальных колебаний решетки можно найти, приравняв полное число колебаний числу степеней свободы, равному $3n$ (n — число атомов в единице объема кристалла; напомним, что расчет производится для единицы объема):

$$3n = \int dN_{\omega} = \int_0^{\omega_m} \frac{3\omega^2 d\omega}{2\pi^2 v^3} = \frac{\omega_m^3}{2\pi^2 v^3}.$$

Отсюда

$$\omega_m = v \sqrt[3]{6\pi^2 n}. \quad (9.14)$$

Отметим, что в соответствии с (9.14) наименьшая длина волны, возбуждаемая в кристалле, оказывается равной

$$\lambda_{\min} = \frac{2\pi v}{\omega_m} \approx \frac{2}{\sqrt[3]{n}} \approx 2d ,$$

где d — расстояние между соседними атомами в решетке. Этот результат согласуется с тем, что волны, длина которых меньше удвоенного межатомного расстояния, не имеют физического смысла.

Исключив из равенств (9.13) и (9.12) скорость v , получим для числа нормальных колебаний dN_ω в интервале частот $d\omega$, приходящегося на единицу объема кристалла следующее выражение:

$$dN_\omega = 9n \frac{\omega^2 d\omega}{\omega_m^3} .$$

Внутренняя энергия единицы объема кристалла может быть представлена в виде

$$U = \int \langle \varepsilon(\omega) \rangle dN_\omega ,$$

где $\langle \varepsilon(\omega) \rangle$ — среднее значение энергии нормального колебания частоты ω . Подставив выражение $\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / kT} - 1}$ для $\langle \varepsilon(\omega) \rangle$ и (9.14) для dN_ω , придем к формуле

$$U = \frac{9n}{\omega_m^3} \int_0^{\omega_m} \left(\frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / kT} - 1} \right) \omega^2 d\omega = U_0 + \frac{9n\hbar}{\omega_m^3} \int_0^{\omega_m} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar \omega / kT} - 1} \quad (9.15)$$

Здесь $U_0 = 3n \left(\frac{3}{8} \hbar \omega_m \right)$ — энергия нулевых колебаний кристалла.

Производная от U по T дает теплоемкость единицы объема кристалла:

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{9n\hbar}{\omega_m^3} \int_0^{\omega_m} \frac{e^{\hbar \omega / kT} \hbar \omega^4 d\omega}{(e^{\hbar \omega / kT} - 1)^2 kT^2} .$$

Величину θ , определяемую условием: $\hbar \omega_m = k\theta$, называют характеристической температурой Дебая. По определению.

$$\theta = \frac{\hbar \omega_m}{k}.$$

Температура Дебая указывает для каждого вещества ту область, где становится существенным квантование энергии колебаний.

Введем переменную $x = \hbar \omega / kT$. Тогда выражение для теплоемкости примет вид (9.16)

$$C = 9nk \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{x_m} \frac{e^x x^4 dx}{(e^x - 1)^2}, \quad (9.16)$$

где $x_m = \hbar \omega_m / kT = \theta / T$. При $T \ll \theta$ верхний предел интеграла будет очень большим, так что его можно приближенно положить равным бесконечности ($x_m \approx \infty$). Тогда интеграл будет представлять собой некоторое число, и теплоемкость C окажется пропорциональной кубу температуры: $C \sim T^3$. Эта приближенная зависимость известна как закон T^3 Дебая. При достаточно низких температурах этот закон выполняется во многих случаях очень хорошо.

При $T \gg \theta$, т. е. при $\hbar \omega_m / kT \ll 1$, формулу (9.15) можно упростить, положив $e^{\hbar \omega / kT} \approx 1 + \hbar \omega / kT$. Тогда для внутренней энергии получается выражение

$$U = U_0 + \frac{9n\hbar}{\omega_m^3} \int_0^{\omega_m} \frac{kT}{\hbar \omega} \omega^3 d\omega = U_0 + 3nkT,$$

а для теплоемкости — значение $C = 3nk$, фигурирующее в законе Дюлонга и Пти.

О согласии теории Дебая с опытом можно судить по рисунку 66, на котором приведены данные для теплоемкости алюминия ($\theta = 396$ К) и меди ($\theta = 309$ К); C_∞ — классическое значение теплоемкости, получающееся из квантовых формул при $T \rightarrow \infty$. Кривые построены по формуле (9.19), кружками показаны экспериментальные точки.

Формула Дебая хорошо передает ход теплоемкости с температурой лишь для тел с простыми кристаллическими решетками, т. е. для химических элементов и некоторых простых соединений.

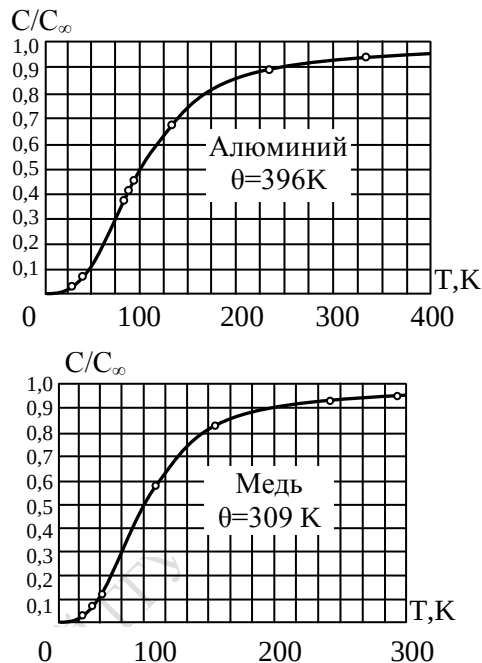


Рисунок 66 – Теплоемкости алюминия ($\theta=396\text{ K}$) и меди ($\theta=309\text{ K}$)

9.6 Фононы

В предыдущем параграфе мы установили, что энергия кристалла может быть представлена как сумма энергий нормальных колебаний решетки:

$$U \sum_{i=1}^{3Nr} \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i$$

(N — число элементарных ячеек в кристалле, n — число атомов в ячейке).

За вычетом энергии нулевых колебаний энергия нормального колебания частоты ω_i складывается из порций величины

$$\varepsilon_i = \hbar \omega_i. \quad (9.17)$$

Эта порция (квант) энергии называется фононом. Многие процессы в кристалле (например, рассеяние рентгеновских лучей или нейтронов) протекают так, как если бы фонон обладал импульсом

$$p = \hbar k. \quad (9.18)$$

где k — волновой вектор соответствующего нормального колебания.

Фонон во многих отношениях ведет себя так, как если бы он был частицей с энергией (9.17) и импульсом (9.18). Однако в отличие от обычных частиц (электронов, протонов, фотонов и т. п.) фонон не может возникнуть в вакууме — для своего возникновения и существования фонон нуждается в некоторой среде. Подобного рода частицы называются квазичастицами. Таким образом, фонон является квазичастицей.

Импульс фонона обладает своеобразными свойствами. При взаимодействии фононов друг с другом их импульс может дискретными порциями передаваться кристаллической решетке и, следовательно, не сохраняется. В связи с этим величину (9.18) в случае фононов называют не импульсом, а квазиимпульсом.

В случае теплового равновесия среднее число фононов $\langle n_i \rangle$ частоты ω_i , определяется условием

$$\langle (n_i + 1/2) \hbar \omega_i \rangle = 1/2 \hbar \omega_i + \frac{\hbar \omega_i}{e^{\hbar \omega_i / kT} - 1}$$

(см. формулу (9.9)). Отсюда

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\hbar \omega_i / kT} - 1}. \quad (9.19)$$

Из (9.19) вытекает, что в кристалле может одновременно возбуждаться неограниченное количество одинаковых фононов. Следовательно, принцип Паули на фононы не распространяется.

Отметим, что кванты электромагнитного поля — фотоны, находящиеся в состоянии равновесия со стенками полости, также подчиняются распределению (9.19).

Таким образом, колебания кристаллической решетки можно представить как фононный газ, заключенный в пределах образца кристалла, подобно тому как электромагнитное излучение можно представить как фотонный газ, заполняющий полость. Формально оба представления весьма схожи — и фотоны, и фононы подчиняются одной и той же статистике. Однако между фотонами и фононами имеется существенное различие: в то время как фотоны являются истинными частицами, фононы являются квазичастицами.

Комбинационное рассеяние света кристаллами можно трактовать как процесс взаимодействия фотона с фононами. Фотон, пролетающий через кристаллическую решетку, может возбудить в ней фонон одной из частот оптической ветви кристалла. На это фотон израсходует часть своей энергии, вследствие чего его частота уменьшается — возникает красный спутник. Если в кристалле уже был возбужден фонон, пролетающий фотон может поглотить его, увеличив за этот счет свою энергию, — возникает фиолетовый спутник.

Распределение (9.19) представляет собой частный случай распределения Бозе — Эйнштейна, которому подчиняются частицы, обладающие целочисленным (в частности, нулевым) спином. Общее выражение этого распределения имеет вид

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{(E_i - \mu)/kT} - 1}, \quad (9.20)$$

где $\langle n_i \rangle$ — среднее число частиц, находящихся в состоянии с номером i , E_i — энергия частицы в этом состоянии, μ — так называемый химический потенциал, определяемый из условий, что сумма всех $\langle n_i \rangle$ равна полному числу N частиц в системе:

$$\sum \langle n_i \rangle = N.$$

Значения μ в распределении (9.20) не могут быть положительными, ибо в противном случае при $E_i < \mu$ среднее число $\langle n_i \rangle$ оказалось бы отрицательным, что лишено физического смысла. Таким образом, $\mu \leq 0$. Для систем с переменным числом частиц (к

числу которых относятся как система фотонов, так и система фононов) $\mu=0$, и формула (9.20) переходит в (9.19).

Распределение (9.20) лежит в основе статистики Бозе — Эйнштейна. Частицы, подчиняющиеся этой статистике, называются бозонами. Таким образом, и фотоны, и фононы являются бозонами. К числу бозонов принадлежат все частицы, обладающие нулевым или целочисленным спином.

Для бозонов характерно то, что вероятность P возникновения («рождения») бозона в состоянии, в котором уже имеется n частиц, пропорциональна n :

$$P \sim n. \quad (9.23)$$

Таким образом, бозоны «любят» накапливаться в одном состоянии они являются «коллективистами».

9.7 Теплопроводность твердых тел

Быстрое развитие науки и техники требует точных сведений о теплофизических характеристиках веществ. Без них в настоящее время нельзя выполнить практически ни одной серьезной конструкторской или технологической разработки. Среди большого числа теплофизических характеристик одной из важнейших, особенно для твердых тел, является теплопроводность, характеризующая процесс переноса теплоты и тем самым структуру температурного поля в материале.

9.7.1 Понятие о коэффициенте теплопроводности

Необходимым условием распространения тепла является наличие температурного градиента. Опыт показывает, что передача тепла по механизму теплопроводности происходит по нормали к изотермической поверхности от мест с большей температурой к местам с меньшей температурой.

Количество тепла, проходящее в единицу времени и отнесенное к единице площади изотермической поверхности, называется плотностью теплового потока. Соответствующий вектор q называется вектором теплового потока, направление которого противоположно температурному градиенту (оба

вектора направлены по нормали к изотермической поверхности, но в противоположные стороны).

Согласно закону Фурье плотность теплового потока q пропорциональна градиенту температуры ∇T и связана с ним через коэффициент пропорциональности λ :

$$\mathbf{q} = -\lambda \nabla T.$$

Знак минус указывает на противоположную направленность векторов теплового потока и градиента температур. Коэффициент пропорциональности λ называется коэффициентом теплопроводности и равен количеству тепла, протекающего в единицу времени через единицу поверхности при перепаде температуры на единицу длины нормали, равном одному градусу. Отсюда следует, что коэффициент теплопроводности в СИ имеет размерность $Вт/(мК)$.

Из рассмотрения трехмерного температурного поля можно получить зависимость между температурой T , временем t и координатами x, y, z в виде дифференциального уравнения теплопроводности

$$c(T)\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\lambda(T) \frac{\partial T}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[\lambda(T) \frac{\partial T}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[\lambda(T) \frac{\partial T}{\partial z} \right] + Q$$

где $c(T)$ – зависимость удельной теплоемкости от температуры;

$\lambda(T)$ – зависимость коэффициента теплопроводности от температуры;

Q – удельное количество теплоты, выделяемое источниками нагрева;

ρ – плотность материала.

В общем случае дифференциальное уравнение теплопроводности является нелинейным. Аналитическое решение этого уравнения весьма затруднительно. Лишь для некоторых частных случаев можно получить аналитические решения. Для реальных условий нагрева материалов решение выполняется в численном виде.

Важно отметить, что при получении всех решений фигурирует значение коэффициента теплопроводности, и поэтому точное его значение необходимо знать для выполнения

точных расчетов. Коэффициент теплопроводности всех известных веществ является функцией большого числа параметров: температуры, структуры или состояния вещества, внешних воздействий (например, таких как интенсивность излучения, напряженность магнитного поля, для пористых материалов - влажность и др.). Поэтому точное определение коэффициента теплопроводности расчетным путем установить очень сложно, и в подавляющем большинстве случаев эти значения определяются экспериментально.

Нужно отметить при этом, что и экспериментальное определение коэффициентов теплопроводности является достаточно сложной процедурой. Это приводит к тому, что теплопроводность одного и того же вещества необходимо определять много раз различными методами с целью получения более точных значений.

9.7.2 Механизмы теплопроводности твердых тел

В основе механизма передачи теплоты за счет теплопроводности лежит представление о переносе энергии частицами газа. В случае металлов передача энергии осуществляется электронами, которые рассматриваются как электронный газ. В изоляторах процесс передачи теплоты происходит в результате взаимодействия квазичастиц - фононов, подчиняющихся законам фононного газа. В современной теории твердого тела под фононами понимается энергия колеблющейся системы атомов. Более строго можно сказать, что современная теория твердого тела позволяет рассматривать энергию колебательных состояний решетки как набор частиц-фононов различной частоты. В основе механизма, описывающего перенос теплоты в любом газе, лежит кинетическая формула Дебая:

$$\lambda = \frac{1}{3} cvl$$

где λ – коэффициент теплопроводности; c – удельная теплоемкость;

v - скорость частиц; l – средняя длина свободного пробега частиц.

Рассмотрим различные механизмы теплопроводности твердых тел. Для этого используем принятую классификацию твердых тел на металлы, диэлектрики и полупроводники и кратко рассмотрим процессы переноса теплоты в каждом из этих веществ.

Передачу теплоты в металлах можно рассматривать на основе представления о наличии в них электронного газа (электронов в зоне проводимости). В соответствии с этим представлением из формулы Дебая следует закон Видемана–Франца:

$$\lambda_3 = \frac{\pi^2}{3} \sigma T \left(\frac{k}{e} \right)^2$$

где σ - удельная электропроводность; k – постоянная Больцмана; e – заряд электрона, T – температура.

Однако тщательный анализ экспериментальных температурных зависимостей различных металлов показал, что существуют отклонения от $\frac{\pi^2}{3}$. Поэтому, сохраняя неизменным внешний вид зависимости, используют формулу Видемана-Франца-Лоренца в виде

$$\lambda = L \sigma T,$$

где L - число Лоренца.

Универсальность этой записи заключается в том, что все неучтенные особенности поведения электрона в твердом теле можно выразить различным значением числа Лоренца, не изменяя вида соотношения. Нетрудно видеть, что, зная значение электропроводности материала и его температуру, можно рассчитать и его теплопроводность. Экспериментальные исследования позволили установить справедливость закона Видемана -Франца -Лоренца для всех металлов. Таким образом, изменяя число Лоренца в зависимости от состояния электронного газа, т. е. от взаимодействия электронов друг с другом, с решеткой или с дефектами, можно подобрать его значение для любого металла так, что формула Видемана - Франца – Лоренца будет удовлетворительно описывать и

объяснять механизм теплопроводности. При рассмотрении процессов переноса принято считать, что в диэлектриках перенос теплоты осуществляется фононным газом и, используя формулу Дебая, можно получить выражения для коэффициента теплопроводности в этом случае. Однако здесь не удалось получить пока достаточно простой и точной, как для металлов, зависимости теплопроводности от температуры. Имеются приближенные формулы, описывающие ее изменение для случаев рассеяния фононов на тех или иных типах дефектов или учитывающие процессы межфононного взаимодействия. Все эти зависимости, однако, содержат те коэффициенты или параметры, определение которых практически невозможно или из-за отсутствия экспериментальных данных, или из-за неясности их физической сущности. Поэтому получение формулы для фононной теплопроводности, пригодной для количественной интерпретации или расчетов, является пока нерешенной задачей физики твердого тела.

Принято считать, что в полупроводниках имеет место перенос теплоты и электронами, и фононами, а при высоких температурах возможно еще наличие добавочной теплопроводности, вызванной фотонами, экситонами и пр. Считают, что при этом теплопроводность подчиняется закону аддитивности, т. е. $\lambda = \lambda_e + \lambda_f + \lambda_{don}$, и исходя из этого проводят анализ механизма теплопроводности в полупроводниках и рассчитывают ее значение. При этом точное определение числа Лоренца еще более усложняется из-за большого разнообразия электронных состояний в полупроводниках по сравнению с таковыми в металлах, а трудности в определении фононной теплопроводности по существу остаются теми же, что и в диэлектриках.

Из сказанного можно сделать вывод, заключающийся в том, что наиболее точным способом определения теплопроводности твердых тел является ее непосредственное экспериментальное измерение.

Лекция 10

Элементы теории упругости.

10.1 Деформация. Напряжение. Закон Гука. Модули упругости, коэффициент Пуассона

10.2 Деформации упругие, пластические, упругопластические, вязкоупругие

10.3 Сложное упругодеформированное состояние

10.4 Обобщенный закон Гука

10.1 Деформация. Напряжение. Закон Гука. Модули упругости, коэффициент Пуассона

Изменение формы и размеров тела под действием внешних сил называется деформацией. Деформация называется упругой, если после прекращения действия внешних сил тело принимает первоначальные размеры и форму. Деформации реального тела всегда пластические, так как они после прекращения действия внешних сил никогда полностью не исчезают. Однако, если остаточные деформации малы, то ими можно пренебречь и рассматривать упругие деформации.

В теории упругости доказывается, что все виды деформации (растяжение и сжатие, сдвиг, изгиб, кручение) могут быть сведены к одновременно происходящим деформациям растяжения (или сжатия) и сдвига.

Рассмотрим однородный цилиндрический стержень длиной l и площадью поперечного сечения S (рис. 68, а), к концам которого приложены направленные вдоль его оси силы F , в результате чего длина стержня меняется на величину Δl (при растяжении Δl — положительно, при сжатии Δl — отрицательно).

Количественной мерой, характеризующей степень деформации, является *относительная деформация*. Относительное изменение длины стержня ε (продольная деформация) равно

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l} \quad (10.1)$$

а относительное поперечное растяжение (сжатие) ε' равно

$$\varepsilon' = \frac{\Delta d}{d} \quad (10.2)$$

где d — диаметр стержня

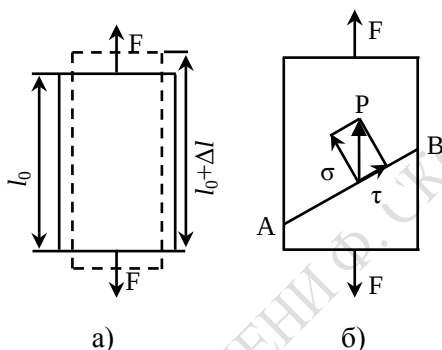


Рисунок 68 – Изменение формы и размеров тела:
а) под действием растягивающей силы; б) возникновение нормальных и касательных напряжений в теле при его нагружении

(ε и ε' всегда имеют разные знаки: при растяжении Δl положительно, а Δd — отрицательно; при сжатии Δl — отрицательно, а Δd — положительно). Из опыта вытекает взаимосвязь ε и ε'

$$\varepsilon' = -\nu \varepsilon \quad (10.3)$$

где ν — положительный коэффициент, зависящий от свойств материала, называемый коэффициентом Пуассона.

Во всяком теле, подверженном действию внешних сил, возникают внутренние силы. Внутренние силы возникают вследствие деформации твердого тела: атомы или ионы, образующие кристаллическую решетку смещаются относительно своих положений равновесия, а силы связи между ними противодействуют этому смещению как внутренние силы.

Сила, действующая на единицу площади поперечного сечения, называется напряжением. На рисунке 68, б приведена схема, когда на образец действует растягивающая сила F , которая вызывает напряжение P . Это напряжение можно разложить на нормальную σ (перпендикулярно сечению АВ) и касательную τ (в сечении АВ) составляющие.

Рост нормальных и касательных напряжений приводит к различным последствиям. Рост нормальных напряжений приводит к хрупкому разрушению. Пластическую деформацию вызывают касательные напряжения. Отношение максимальных касательных $\tau_{\max}$ максимальным нормальным напряжениям $\sigma_{\max}$, действующим в детали, называется коэффициентом жесткости нагружения α

$$\alpha = \frac{\tau_{\max}}{\sigma_{\max}} \quad (10.4)$$

Чем меньше коэффициент жесткости нагружения α , т.е. чем выше нормальные напряжения, тем более жестким является данный способ нагружения.

Английский физик Р. Гук экспериментально установил, что для малых деформаций относительное удлинение ε и напряжение σ прямо пропорциональны друг другу

$$\sigma = E\varepsilon, \quad (10.5)$$

где коэффициент пропорциональности E называется модулем упругости или модулем Юнга.

Модуль упругости отражает важное для техники свойство материалов — их жесткость, а вместе с геометрическими характеристиками сечений (площади, моменты инерции и др.) характеризует жесткость элементов конструкций.

Модуль Юнга численно равен напряжению, при котором относительная деформация равна 1. Из формул (10.1) и (10.5) вытекает, что

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l} = \frac{\sigma}{E} = \frac{F}{ES} \quad (10.6)$$

$$\text{или} \quad F = \frac{ES}{l} \Delta l = k \Delta l \quad (10.7)$$

где $k = \frac{ES}{l}$ - коэффициент упругости.

Выражение (10.7) также задает закон Гука, согласно которому, удлинение стержня пропорционально действующей на стержень силе.

Деформацию сдвига проще всего осуществить, если взять брусок, имеющий форму прямоугольного параллелепипеда и приложить к нему силу F (рис. 69), касательную к его поверхности (нижняя часть бруска закреплена неподвижно).

$$\operatorname{tg} \gamma = \frac{\Delta S}{h} \quad (10.8)$$

где ΔS — абсолютный сдвиг параллельных слоев тела относительно друг друга, h — расстояние между слоями (для малых углов $\operatorname{tg} \gamma \sim \gamma$). В соответствии с законом Гука

$$\gamma = \frac{\tau}{G} \quad (10.9)$$

где τ —тангенциальное напряжение, G — модуль упругости при сдвиге (модуль сдвига).

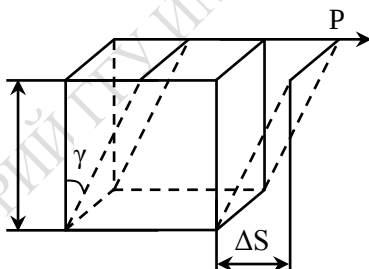


Рисунок 69 – Деформация сдвига в бруске, имеющем форму параллелепипеда

Значения модулей упругости E и G зависят от ориентировки образца относительно кристаллографических осей.

Соответственно, число упругих констант кристалла больше, чем для изотропного тела и меняется в зависимости от симметрии кристалла.

В самом общем случае (триклинная система с минимальной симметрией) нужен 21 модуль упругости, чтобы связать

напряжения с деформациями. Число независимых постоянных уменьшается, когда симметрия кристаллической системы возрастает. Так для кубической системы необходимы только 3 модуля. В случае изотропного тела для описания напряжений достаточно двух модулей: модуля Юнга E и модуля сдвига или кручения. Сложное напряженно-деформированное состояние характеризуется тензорами напряжений и деформаций.

10.2 Деформации упругие, пластические, упругопластические, вязкоупругие

Механические свойства материалов определяют поведение их при деформации и разрушении от действия внешних нагрузок.

В зависимости от условий нагружения механические свойства могут определяться при: 1) статическом нагружении, когда нагрузка на образец возрастает медленно и плавно; 2) динамическом нагружении, когда нагрузка возрастает с большой скоростью — имеет ударный характер; 3) повторно-переменном или циклическом нагружении, когда нагрузка в процессе испытания многократно изменяется по величине или по величине и направлению.

Для определения механических свойств при статических испытаниях наиболее часто в справочниках приводят свойства, полученные при испытании на растяжение.

В лабораториях испытание на растяжение проводится на специальных машинах, которые записывают диаграмму растяжения зависимости удлинения образца Δl от действующей нагрузки, т.е. $\Delta l = f(P)$. Однако, для получения данных по механическим свойствам, приводимым в справочнике, на основе диаграммы растяжения строят другую диаграмму: зависимость относительного удлинения ϵ (%) от напряжения σ .

На рисунке 70 приведена типичная диаграмма растяжения металлического образца. Из рисунка видно, что линейная зависимость $\sigma(\epsilon)$, установленная Гуком, выполняется лишь в очень узких пределах до так называемого предела пропорциональности σ_n . При дальнейшем увеличении

напряжения деформация еще упругая (хотя зависимость $\sigma(\epsilon)$ уже не линейна) и до предела упругости σ_y остаточные деформации не возникают.

За пределом упругости в теле возникают остаточные деформации. Напряжение, при котором появляется заметная остаточная деформация ($\approx 0,2\%$), называется пределом текучести σ_T — точка С на кривой. В области CD деформация возрастает без увеличения напряжения, т.е. тело как бы "течет".

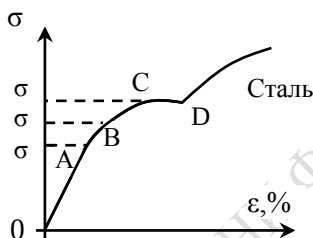


Рисунок 70 – Диаграмма растяжения металла

Эта область называется областью текучести (или областью пластических деформаций). Материалы, для которых область текучести значительна, называются вязкими; для которых же она практически отсутствует — хрупкими. При дальнейшем растяжении (за точку D) происходит разрушение тела. Максимальное напряжение, возникающее в теле до разрушения (напряжение, соответствующее началу большой местной пластической деформации), называется пределом прочности. А способность материала выдерживать нагрузки без разрушения называется его прочностью.

При конструировании машин и сооружений нельзя рассчитывать их работу в условиях, когда испытываемые ими напряжения близки к пределу прочности материала, из которого они сделаны, так как это всегда будет создавать опасность разрушения. На практике допустимое напряжение выбирают так, чтобы оно составляло лишь некоторую часть предела прочности.

Число, показывающее, во сколько раз предел прочности σ_p превосходит допустимое (фактически действующее) напряжение $\sigma_{доп}$, называют запасом прочности n .

$$n = \frac{\sigma_p}{\sigma_{доп}} \quad (10.10)$$

Провести четкую границу между пластичными и хрупкими телами невозможно. Даже в одном и том же теле можно наблюдать либо пластичность, либо хрупкость. На характер деформации влияют различные факторы, такие как температура, тип напряженного состояния, скорость деформации, окружающая среда и др. Повышение температуры, как правило, способствует пластичности, при понижении температуры возрастает хрупкость. Влияние напряженного состояния на характер деформирования показывают опыты с хрупкими материалами. Так, например, мрамор при линейном напряженном состоянии (сжатие или растяжение) — хрупкое тело, но при деформации в условиях объемно-напряженного состояния оно приобретает пластичность.

10.3 Сложное упругодеформированное состояние

При одноосном растяжении (сжатии) стержня на некоторых площадках одновременно действуют нормальные и касательные напряжения, значения которых зависят от угла наклона к оси стержня этих площадок (рис. 71). Имеются также площадки (сечения), в которых касательные напряжения отсутствуют. На этих площадках нормальные напряжения имеют экстремальные значения: максимальные в сечениях, перпендикулярных оси стержня ($\alpha=0$), и минимальные в сечении, параллельном оси стержня ($\alpha=90$).

Площадки, в которых отсутствуют касательные напряжения, называются главными. Нормальные напряжения, действующие по этим площадкам, также называются главными.

Одноосное растяжение (сжатие) стержня является простейшим видом деформации тела, при котором лишь одно из главных напряжений не равно нулю.

Такой вид напряженного состояния называют линейным. На практике встречаются виды деформаций, когда в окрестности какой-либо точки тела действуют два и даже три главных напряжения.

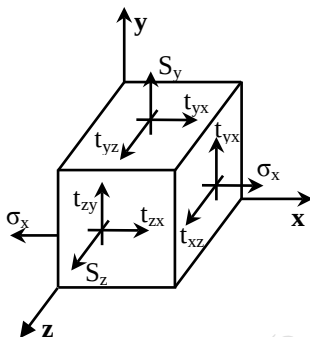


Рисунок 71 – Компоненты нормальных и касательных напряжений, действующих на элемент объема

Напряженное состояние в точке в этих случаях называют соответственно плоским и объемным.

10.4 Обобщенный закон Гука

Определим деформации ε_1 и ε_2 в направлении главных напряжений при плоском напряженном состоянии. Плоское напряженное состояние реализуется в тонких пластинах со свободными от внешних воздействий основаниями, которые деформируются нагрузками, симметричными относительно срединной плоскости и параллельными ей. Плоское напряженное состояние в каждой точке может быть представлено как растяжение — сжатие в двух взаимно перпендикулярных направлениях напряжениями ε_1 и ε_2 . Напряжение ε_1 , вызывает продольную деформацию

$$\varepsilon_{11} = \frac{\sigma_1}{E} \quad (10.11)$$

и поперечную деформацию (в направлении напряжения σ_2)

$$\varepsilon_{21} = -\nu \frac{\sigma_1}{E} \quad (10.12)$$

Напряжение σ_2 вызывает деформации

$$\varepsilon_{22} = \frac{\sigma_2}{E}, \varepsilon_{12} = -\nu \frac{\sigma_2}{E} \quad (10.13)$$

Суммируя деформации одного направления, получим

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_1 = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{12} &= \frac{1}{E}(\sigma_2 - \nu\sigma_2) \\ \varepsilon_2 = \varepsilon_{22} + \varepsilon_{21} &= \frac{1}{E}(\sigma_2 - \nu\sigma_1) \end{aligned} \right\}, \quad (10.14)$$

Аналогично, для объемного напряженного состояния

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_1 &= \frac{1}{E}[\sigma_1 - \nu(\sigma_2 + \sigma_3)] \\ \varepsilon_2 &= \frac{1}{E}[\sigma_2 - \nu(\sigma_1 + \sigma_3)] \\ \varepsilon_3 &= \frac{1}{E}[\sigma_3 - \nu(\sigma_2 + \sigma_1)] \end{aligned} \right\}, \quad (10.15)$$

Здесь σ_3 и ε_3 , — третье главное напряжение и главная деформация.

Уравнения (10.14) и (10.15) представляют собой закон Гука соответственно для плоского и объемного напряженного состояний.

Лекция 11

Механизмы разрушения твердых тел

11.1 Общая характеристика разрушения и его типы

11.2 Элементы молекулярного-кинетической теории образования микротрещин

11.3 Элементы теории трещинообразования Гриффитса-Ирвина

11.1. Общая характеристика разрушения и его типы

Разрушение представляет собой необратимое разделение тела на части, связанное с нарушением сплошности среды. Процесс разрушения состоит из двух последовательно протекающих стадий: зарождения и роста трещины, которому способствует напряженное состояние тела, и полное разрушение (разделение тела на две и более частей).

При феноменологическом описании разрушения твердые тела делят на три группы.

1.Хрупкие тела.

Хрупкими называют такие тела, которые при нагружении деформируются только упруго вплоть до разрушения. Совершенно хрупкими являются сравнительно немногие металлы, однако, хрупкое разрушение характерно для большого числа керамических и металлокерамических материалов. Помимо того, что деформация в этом случае, в основном, упругая (и незначительная), наиболее явной макроскопической особенностью разрушения большинства хрупких тел является быстрое распространение трещины в материале.

При хрупком состоянии материала разрушение происходит путем скола, когда плоскость разрушения перпендикулярна нормальным напряжениям.

2.Пластичные тела.

Разрушению пластичных тел предшествует значительная деформация, а трещина распространяется медленно. Уменьшив нагрузку, ее можно задержать. К этой группе относится большинство металлов, если они достаточно чисты. Внешняя форма конечного разрушения зависит от напряженного

состояния (чашечный излом, срез, скручивание и т.д.), но все они характеризуются некоторой необратимой пластической деформацией, и, следовательно, для разрушения всегда необходимо совершить значительную работу.

3. Полухрупкие тела.

К полухрупким материалам можно отнести те материалы (до некоторой степени условно), которые в одних условиях разрушаются хрупко, а в других - вязко. Характер разрушения зависит от напряженного состояния, температуры, скорости деформации и т.д.

11.2 Элементы молекулярно-кинетической теории образования микротрещин

Долгое время считалось, что потеря сплошности материала наступает тогда, когда один из параметров, определяющий напряженное состояние деформируемого тела (например, нормальное или скалывающее напряжение), достигает предельного значения. В 70-х годах появилась кинетическая концепция прочности твердых тел, согласно которой разрушение твердых тел происходит от разрывов связей между элементарными частицами того или иного материала.

При трехосном сжатии твердое тело разрушить нельзя. В этом случае происходит только сближение элементарных частиц и аллотропические изменения структуры твердых тел. При одноосном сжатии материал разрушается из-за разрыва внутренних связей (образование трещин), способствующих расширению материала в направлении, перпендикулярном направлению действия силы сжатия. Аналогичная картина разрушения твердого тела наблюдается и при двустороннем сжатии.

При возникновении в твердом теле касательных напряжений (при сдвиге) разрушение его также происходит вследствие разрыва структурных связей в материале: смещение одного атома относительно другого может быть настолько большим, что взаимодействие между ними будет невозможным.

В случае изгиба разрушение твердого тела может происходить от растягивающих напряжений, вызываемых

изгибающим моментом, от скалывающих напряжений по косым трещинам при совместном действии изгибающих моментов и поперечных сил.

При кинетическом подходе к проблеме прочности разрушение рассматривается как реальный развивающийся процесс (процесс накопления каких-либо нарушений). Поэтому естественно характеризовать его либо некоторой скоростью (скоростью накопления нарушений), либо временем, за которое процесс развивается до определенной стадии и приводит к разрыву. Наиболее простой и легко определяемой из опыта характеристикой прочностных свойств материала является величина долговечности твердых тел под нагрузкой t (т.е. время существования образца в нагруженном состоянии с момента приложения нагрузки до разрыва). Величина долговечности обратно пропорциональна усредненной скорости процесса разрушения.

Чтобы характеризовать прочностные свойства того или иного материала и сделать заключение о природе разрушения с позиций кинетического подхода, необходимо иметь сведения о зависимости долговечности t от приложенного напряжения σ и температуры испытания T . Эксперименты показывают, что долговечность тел подчиняется выражению

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{u(\sigma)}{kT}} \quad (11.1)$$

где k - постоянная Больцмана; T - абсолютная температура; U - энергия взаимодействия пары атомов; τ_0 - постоянная, практически одинаковая для любых твердых тел и их состояний.

Для того, чтобы тело было разрушено, т.е. распалось на части, в каком-либо сечении должны быть разорваны все межатомные связи.

Согласно кинетической концепции прочности процесс разрушения тел на уровне элементарных актов может быть разделен на три стадии:

1. возбуждение межатомных связей в нагруженном теле;
2. разрыв напряженных связей за счет термических флуктуаций;

3. накопление разорванных связей.

11.3. Элементы теории трещинообразования Гриффитса-Ирвина

Разрушение путем разрыва межатомных связей требует напряжения $\sim E/5$, где E — модуль Юнга. Однако хрупкие тела обычно разрушаются при напряжении $\sim E/500$. Гриффитс впервые предложил, что различие между пределами прочности абсолютно хрупкого твердого тела и реального тела обусловлено наличием в последнем трещин. Вблизи многих из них создаются перенапряжения, значительно превосходящие средние напряжения в образце. Разрыв, согласно этой схеме, наступает тогда, когда напряжение у вершины хотя бы одной из опасных трещин достигает величины теоретической прочности. По Гриффитсу, до достижения этого критического напряжения трещина не растет, но как только такое напряжение достигнуто, последняя начинает катастрофически углубляться в теле, рассекая его на части.

Пусть эллиптическая трещина длиной $2l$ (рис. 72) имеется в тонкой пластине, подвергнутой простому растяжению.

При этом в вершине трещины возникает концентрация напряжений, характеризуемая максимальным напряжением σ_m , равным

$$\sigma_m = 2\sigma \left(\frac{l}{R} \right)^{1/2} \quad (11.2)$$

где σ — растягивающее напряжение; R — радиус кривизны в вершине главной оси эллиптической трещины; l — длина полуоси эллипса.

Концентрация напряжений в вершине трещины приводит к тому, что локально достигается теоретическое разрушающее напряжение, в то время как весь остальной материал испытывает воздействие сравнительно малых напряжений.

Если приложенное напряжение достаточно велико, то трещина начинает распространяться, освобождая энергию упругой деформации. С другой стороны, для образования новых

поверхностей разрушения требуется некоторая энергия. Гриффитс показал, что непосредственной причиной развития трещин в материале является различие между энергией, высвобождающейся при их продвижении, и энергией, необходимой для создания новой поверхности разрушения.

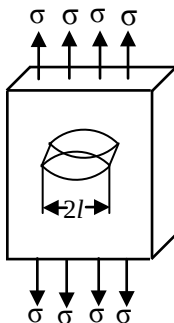


Рисунок 72 – Трещина по всей толщине большой пластины
 σ — приложенное напряжение, l — половина длины трещины

Энергия упругой деформации для случая тонкой пластины (плоское напряженное состояние) на единицу толщины пластины равна

$$U_E = -\frac{\pi l^2 \sigma^2}{E} \quad (11.3)$$

Эта величина меньше нуля, так как рост трещины приводит к высвобождению энергии деформации. Появление трещины порождает две новые поверхности. Поскольку энергия каждой из поверхностей равна 2γ , то полная энергия вновь образующихся поверхностей U_S равна

$$U_S = 4\gamma, \quad (11.4)$$

где γ - удельная поверхностная энергия (т.е. энергия, затрачиваемая на образование единицы площади поверхности трещины).

Критерий Гриффитса состоит в том, что трещина распространяется, если увеличение поверхностной энергии меньше, чем уменьшение энергии деформации.

Поверхностная энергия должна быть меньше высвобождающейся упругой энергии, что возможно по достижении критического размера трещины.

Условие равновесия определяется следующим образом: при распространении трещины изменение энергии должно быть равно нулю, т.е.

$$\frac{dU}{d} = \frac{d \cdot (U_E + U_S)}{dl} = \left(-\frac{2\pi/\sigma^2}{E} + 4\gamma \right) = 0 \quad (11.5)$$

Следовательно

$$\sigma = \sqrt{\frac{2\gamma E}{\pi l}} \quad (11.6)$$

Кроме энергетического подхода к анализу развития трещин, основанного на законе сохранения и превращения энергии, возможен и другой подход к анализу развития трещин, а именно силовой, когда рассматриваются условия равновесия действующих на трещину внешних (нагрузки) и внутренних сил, т.е. сил межатомного (межмолекулярного) сцепления. Энергетический и силовой подходы эквивалентны: они оба дают одинаковый результат.

При силовом подходе объектом особого внимания механики разрушения является вершина (кончик) трещины — место возникновения наибольшей концентрации напряжений и исходная точка дальнейшего разрушения материала. При силовом подходе одним из важнейших параметров механики разрушения является критический коэффициент интенсивности напряжения. Коэффициентом интенсивности напряжения называют величину

$$\lim(\sigma_y \sqrt{S}), \quad (11.7)$$

где S — малое расстояние по линии трещины от ее вершины до некоторой точки, где действуют напряжения σ_y .

Коэффициент интенсивности напряжений имеет довольно необычную размерность, а именно $\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Несмотря на свое название коэффициент интенсивности напряжений — это не

коэффициент в традиционном понимании этого термина. Это физическая величина, определяющая поля напряжений и смещений вблизи вершины трещины.

В твердом теле различают три основных типа трещин (рис. 73).

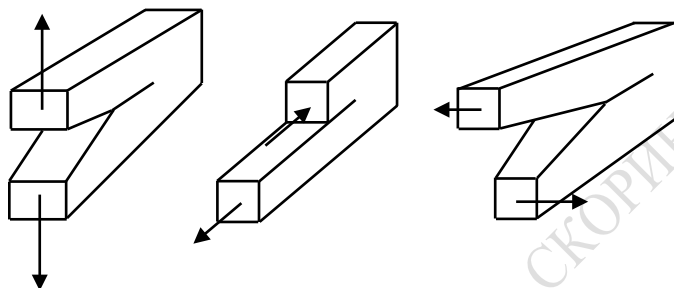


Рисунок 73 – Три основных типа деформаций в вершине трещины: I — нормальный отрыв; II — поперечный сдвиг; III — продольный сдвиг

Тип I связан с отрывом, когда берега (поверхности) трещин расходятся в противоположных направлениях. Тип II соответствует поперечному сдвигу — перемещениям, при которых берега трещины скользят друг по другу. Тип III связан с антиплоской деформацией (разрезание ножницами), когда трещина находится в условиях продольного сдвига, причем берега трещины скользят друг по другу параллельно направляющему фронту трещины.

Коэффициенты интенсивности напряжений для основных типов трещин обозначают соответственно, K_I , K_{II} , K_{III} . Эти величины определяются приложенным напряжением, геометрией трещины, геометрией тела, упругими параметрами. Для бесконечной пластины

$$K_I = \sigma\sqrt{\pi l} \quad (11.8)$$

Из уравнения (11.8) следует, что K_I растет с увеличением длины трещины, что приводит к ее устойчивому росту. В момент времени, когда на некоторой части контура трещины коэффициент интенсивности напряжений K_I достигает критической величины $K_c = \text{const}$ (для случая отрыва - K_{Ic}), происходит локальное разрушение материала.

Для наиболее распространенных трещин отрыва (первый тип) критерий локального разрушения материала заключается в том, что коэффициент интенсивности напряжений считается равным критическому коэффициенту интенсивности напряжений K_{Ic} рассматриваемому как некоторая постоянная материала. Другими словами, переход к быстрому разрушению характеризуется критическим значением коэффициента интенсивности напряжений, т.е. критерий разрушения имеет вид:

$$K = K_c \quad (K_I = K_{Ic} \text{ для случая отрыва}) \quad (11.9)$$

Теория Гриффитса основана на представлении о зарождении трещин в условиях упругой деформации и не учитывает возможной пластической деформации перед разрушением. Ирвином и Орованом установлено, что энергия, необходимая для роста трещины в металле, значительно превышает поверхностную энергию, необходимую для образования новых поверхностей. И это связано с расходом энергии на образование пластической зоны при вершине распространяющейся трещины. Точное определение конфигурации и размеров пластической зоны является сложной задачей. В том случае, когда размеры пластической зоны достаточно малы по сравнению с длиной трещины, можно воспользоваться предложенной Ирвином приближенной поправкой на пластичность.