
ЛЕКЦИЯ 1

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Большую часть курса будет занимать теория кристаллических веществ.

1. Агрегатные состояния

Существует 4 агрегатных состояния — газ, жидкость, твердое тело, плазма.

Введем параметр $\alpha = \langle K \rangle / \langle U \rangle$ — отношение средней кинетической к средней потенциальной энергии двух частиц.

Тогда $\alpha \gg 1$ описывает случай газа. Молекулы практически не взаимодействуют друг с другом.

Другой предельный случай: $\alpha \ll 1$ — твердое тело. Молекулы, атомы находятся в основном в фиксированном положении, т. к. потенциальная энергия велика.

Промежуточный случай $\alpha \sim 1$ — жидкость. Но это не вполне верно. Например: стекло — переохлажденная жидкость, аморфное твердое тело.

Мы же рассматриваем кристаллические твердые тела. Для твердых тел характерно наличие дальнего порядка (long range order). Состояние тела одинаково в точках тела, удаленных на большие (бесконечно большие) расстояния по любому направлению.

В жидкости есть ближний порядок, в небольших областях порядок есть, но в целом его нет.

Теперь рассмотрим процессы, из-за которых жидкости превращаются в твердые тела.

В системе должен быть баланс притяжения и отталкивания.

Рассмотрим потенциал взаимодействия Солнца и Земли.

Есть кулоновский потенциал, но кроме него есть еще центробежная энергия, которая и делает потенциал с минимумом. Суммарный эффективный потенциал будет состояться из гравитационного и центробежного $U_{\text{эфф}} = U_{\text{гр}} + U_{\text{ц. б.}}$; первый потенциал убывает как $(-1/r)$, а второй — возрастает как $(1/r^2)$. При минимальном потенциале получаем положение равновесия для Земли.



Конспект не проходил проф. редактуру, создан студентами и, возможно, содержит смысловые ошибки. Следите за обновлениями на lectoriy.mipt.ru.

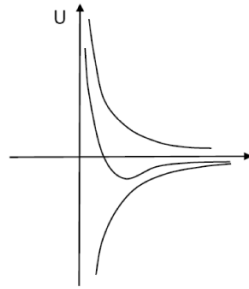


Рис. 1.1

2. Классификация взаимодействий между атомами в твердых телах

2.1. Ван – Дер – Ваальсовы силы

В основном это кристаллы инертных газов: твердый неон, твердый ксенон, твердый аргон и т. д. Инертные газы практически не взаимодействуют, т. к. внешние оболочки заполнены. Как же они притягиваются? Для нейтральных атомов существует потенциал Ленарда – Джонса следующего вида:

$$\phi(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right],$$

в нем есть и притяжение и отталкивание. Отталкивание у всех тел происходит примерно одинаково, а нас интересует именно притяжение.

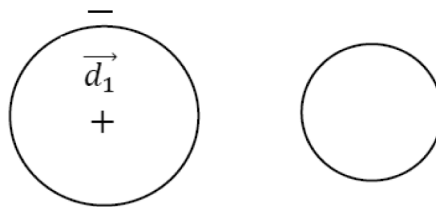


Рис. 1.2

Рассмотрим атом водорода и нейтральный атом. В среднем, дипольный момент равен нулю, но он меняется со временем. Если поднести нейтральный атом, то дипольный момент водорода создаст переменное электрическое поле с напряженностью

$$\vec{E}_1 \simeq \frac{\vec{d}_1(t)}{R^3}.$$

На нейтральном атоме наводится дипольный момент $\vec{d}_2 \propto \vec{E}_1(t)$. Тогда получаем итоговую зависимость между диполями:

$$\phi \propto \frac{\vec{d}_1(t)\vec{d}_2(t)}{R^3} \propto \frac{\vec{d}_1^2}{R^6}.$$



Для подготовки к экзаменам пользуйтесь учебной литературой. Об обнаруженных неточностях и замечаниях просьба писать на pulsar@phystech.edu

! Конспект не проходил проф. редактуру, создан студентами и, возможно, содержит смысловые ошибки. Следите за обновлениями на lectoriy.mipt.ru.

Мы получили, за счет чего получается притяжение. Отталкивание связано чисто с квантовой механикой. При перекрытии электронных оболочек вступит в силу запрет Паули.

Положение равновесия R_0 определяется из условия:

$$\frac{\partial \phi}{\partial R} = 0, R_0 \simeq \sigma,$$

то есть σ — это среднее расстояние между атомами в положении равновесия. Параметр ϵ должен быть связан с температурой плавления вещества.

$$E_{\text{св}} = \frac{E_{\text{tot}}}{N} \quad \text{— формула Вайцзеккера,}$$

$$E_{\text{tot}} = \frac{1}{2} N \sum'_{i,j} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R_{ij}} \right)^6 \right].$$

Штрих здесь означает, что суммирование ведется по индексам $i \neq j$, R_{ij} — расстояние между любыми парами.

Просуммировав, получим: $E_{\text{св}} = 9\epsilon$. Зная температуру плавления, можно найти оценку величины ϵ . Например, для аргона получаем: $E_{\text{св}} = 0,08$ эв/атом, $T_{\text{пл}} \simeq 100$ К. Связь слабая, поэтому кристаллы из инертных газов непрочные, электричество не проводят, а также прозрачные для видимого света.

2.2. Ионная связь

Связь между заряженными частицами. Например в кристалле $NaCl$ действуют мощные кулоновские силы между положительным натрием и отрицательным хлором. Для $NaCl$ $E_{\text{св}} = 6,4$ эв/атом, $T_{\text{пл}} \simeq 1100$ К. Кристалл прочный.

$NaCl$ — диэлектрик, прозрачный, обладает большой диэлектрической проницаемостью. Потенциал притяжения — кулоновский, а вот потенциал отталкивания выбирается в таком виде:

$$V_{\text{отт}} = A \exp(-R/b)$$

— потенциал **Борна – Майера**, где параметры A и b выбираются так, чтобы потенциал совпадал с экспериментом. В этом случае:

$$E_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum'_{i,j} \left[\frac{q_i q_j}{R_{ij}} - A \exp(-R_{ij}/b) \right].$$

Отсюда

$$E_{\text{св}} = \frac{E_{\text{tot}}}{N} = -\frac{q^2}{R} \alpha + zA \exp(-R/b),$$

где q — элементарный заряд, а α — сумма ряда $1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \dots$ — **постоянная Модунга**, z — количество соседних атомов. Коэффициенты A и b можно вычислить из эксперимента с помощью модуля всестороннего сжатия, который известен:

$$B = -V \frac{\partial P}{\partial V}.$$

Расстояние между соседними атомами невелико:

$$R_0 = R_{\text{ион}}^{Na^+} + R_{\text{ион}}^{Cl^-}.$$

! Для подготовки к экзаменам пользуйтесь учебной литературой. Об обнаруженных неточностях и замечаниях просьба писать на pulsar@phystech.edu



Конспект не проходил проф. редактуру, создан студентами и, возможно, содержит смысловые ошибки. Следите за обновлениями на lectoriy.mipt.ru.

2.3. Ковалентная связь

Примером обладателя такой связи может служить алмаз: $E_{\text{св}} = 7,4 \text{ эВ/атом}$.

Рассмотрим молекулу водорода.

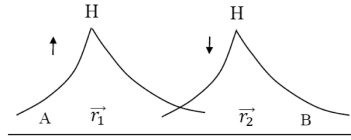


Рис. 1.3

В атоме водорода начинают перекрываться волновые функции электронов. Волновая функция фермионов антисимметрична по перестановке двух частиц: $\phi(1, 2) = -\phi(2, 1)$. Когда мы меняем две частицы, то мы изменяем и координаты и спины.

Спин всей молекулы:

$$\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2 = \begin{cases} 1, & \chi \text{ четная,} \\ 0, & \chi \text{ нечетная.} \end{cases}$$

Поскольку $\phi = \chi_{\text{spin}} \psi_{\text{coord}}$, то одна из этих частей должна быть отрицательна, а другая положительна. Тогда координатная часть полной волновой функции должна быть такой:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_A(\vec{r}_1) \psi_B(\vec{r}_2).$$

Но эта функция не является ни четной, ни нечетной, поэтому вместо нее нужно построить другую, обладающую правильной симметрией. Поскольку в квантовой механике можно строить линейные комбинации, то волновая функция должна быть выбрана в следующем виде:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{\psi_A(\vec{r}_1) \psi_B(\vec{r}_2) \pm \psi_A(\vec{r}_2) \psi_B(\vec{r}_1)}{\sqrt{2}}.$$

В этой функции плюс берется, когда она симметричная, минус — когда антисимметричная.

Теперь запишем полную энергию атома, т. е. гамильтониан. Он будет состоять из двух частей — гамильтониан атома без взаимодействия с другими атомами и гамильтониана взаимодействия:

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \widehat{H}_{\text{int}}, \quad \text{где } \widehat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{R_{A_1}} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{R_{B_2}}.$$

A_1 — это расстояние от первого электрона до соответствующего ядра, B_2 — от второго. Гамильтониан взаимодействия связан с чисто кулоновским взаимодействием между ядрами и электронами:

$$\widehat{H}_{\text{int}} = e^2 \left(\frac{1}{R_{A_B}} + \frac{1}{R_{1_2}} - \frac{1}{R_{1_B}} - \frac{1}{R_{A_2}} \right).$$



Для подготовки к экзаменам пользуйтесь учебной литературой. Об обнаруженных неточностях и замечаниях просьба писать на pulsar@phystech.edu



Конспект не проходил проф. редактуру, создан студентами и, возможно, содержит смысловые ошибки. Следите за обновлениями на lectoriy.mipt.ru.

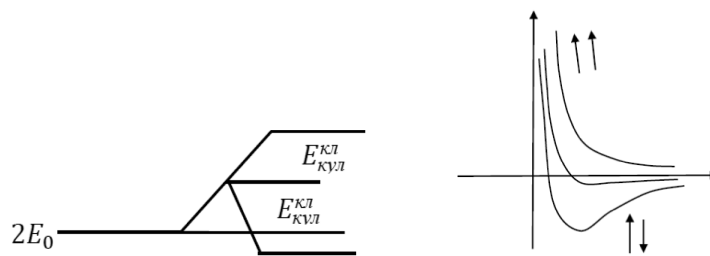


Рис. 1.4

Теперь мы можем взять уравнение Шредингера и на его основе получить уровни энергии для электронов:

$$\int \psi^* \hat{H} \psi dV = E \int \psi^* \psi dV .$$

Вычисления дают следующие энергии и потенциалы:

При разных спинах электроны не подчиняются запрету Паули и находятся в пространстве между ядрами, удерживая их вместе. Если же спины электронов одинаковы, то атомам энергетически более выгодно находиться раздельно.

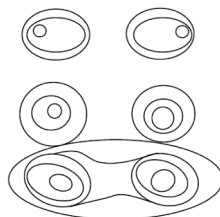
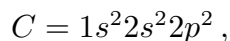


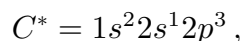
Рис. 1.5

Взаимодействие двух атомов является интерференцией: посередине — распределение электронов в двух отдельных атомах, снизу — при разных спинах, сверху — при одинаковых.

Рассмотрим, как образуется алмаз. В обычном состоянии углерод имеет такую конфигурацию:



а при взаимодействии он переходит в возбужденное состояние:



проигрывая при этом в потенциальной энергии, но получая возможность взаимодействия с двумя дополнительными атомами и, в итоге, выигрывая в энергии.

У алмаза все расстояния одинаковые, т. к. атомы находятся в вершинах правильного тетраэдра, а у графита разные расстояния в плоскости и между плоскостями, что делает его непрочным в направлении от одной плоскости к другой.

Помимо алмаза, с помощью ковалентных связей образуются кристаллы полупроводников — германия, кремния и т. д.



Для подготовки к экзаменам пользуйтесь учебной литературой. Об обнаруженных неточностях и замечаниях просьба писать на pulsar@phystech.edu



2.4. Металлическая связь

Об этой связи позже.

Трансляционная симметрия — основное свойство кристаллов. Есть 3 некопланарных вектора $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, которые образуют элементарную ячейку. Если мы пройдем вдоль вектора $\vec{a} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$, то всегда окажемся в узле решетки, т. е. попадем в атом. Это и есть трансляционная симметрия. Объем элементарной ячейки: $\Omega = (\vec{a}_1[\vec{a}_2\vec{a}_3])$.

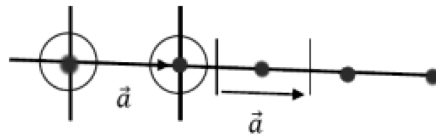


Рис. 1.6

Рассмотрим одномерный случай:

Решетка представляет из себя просто набор атомов, расположенных вдоль одной прямой. Выделим вектор \vec{a} . Тогда видно, что в элементарную ячейку входит ровно один атом. Такая решетка называется **простой** или **решеткой Бравэ**.

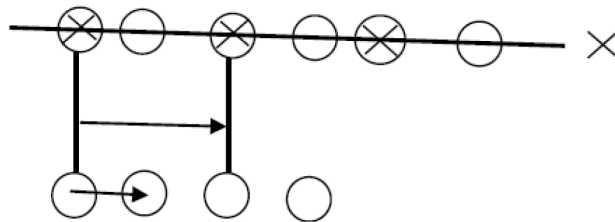


Рис. 1.7

Более сложный случай представляют решетка, составленная из двух простых. При этом, в общем случае, в элементарную ячейку входит 2 атома. Такая решетка уже не является простой. Но если атомы одной решетки попали посередине между атомами второй, то получается тоже простая решетка, для которой элементарная ячейка уменьшилась в два раза.

Помимо трансляционной симметрии существует также точечная симметрия, когда один из атомов решетки остается на своем месте при преобразовании. Существуют повороты на $60^\circ, 90^\circ, 120^\circ$ и 180° . Связано это с задачей замещения площади паркетом: для полного покрытия можно использовать только дощечки в форме квадратов, правильных треугольников, правильных шестиугольников. Возможно покрытие комбинацией фигур, с использованием, например, пятиугольников, но при этом дальнего порядка уже не будет.

Определим, является ли решетка графена элементарной. В простой решетке все атомы равноправны и если мы «наблюдаем» какую-то картину из одного атома, то точно такую же, мы должны увидеть из любого другого. Но в графене существует два вида атомов, то есть его решетка не является простой и содержит заведомо больше одного атома.

Также для простой решетки должна выполняться инверсия, т. е. если из узла решетки с помощью какого-то вектора мы попали в другой узел, то заменив вектор на





Конспект не проходил проф. редактуру, создан студентами и, возможно, содержит смысловые ошибки. Следите за обновлениями на lectoriy.mipt.ru.

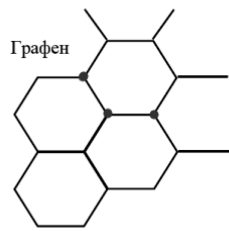


Рис. 1.8

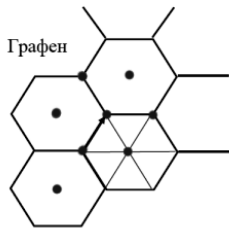


Рис. 1.9

противоположный мы тоже должны оказаться в узле. Таким образом можно построить простую решетки из решетки графена, добавив атомы в центр.

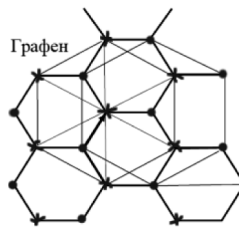


Рис. 1.10

Легко показать, что решетка графена составлена из двух простых решеток.

В трехмерном случае существует 14 типов решеток Бравэ. Они разделены на 7 типов сингоний.

Кубическая сингония — основная, в ней три типа решеток:

1. ПК — Простая Кубическая (Simple Cubic).

Это просто куб со стороной a . Количество соседей $Z = 6$, расстояние до соседнего $l_z = a$, количество атомов в элементарной ячейке:

$$v = \frac{1}{8} * 8 = 1.$$

2. ОЦК — объемно-центрированная кубическая решетка (Body Centered Cubic).

Это простая кубическая решетка, но еще с атомом в центре ячейки. Количество соседей $Z = 8$, расстояние до соседнего $l_z = a\frac{\sqrt{3}}{2}$, количество атомов в кубике $v = \frac{1}{8} * 8 + 1 = 2$. Куб — не элементарная ячейка. Элементарная ячейка представляет из себя наклонный параллелепипед, объемом в два раза меньше кубика.



Для подготовки к экзаменам пользуйтесь учебной литературой. Об обнаруженных неточностях и замечаниях просьба писать на

pulsar@phystech.edu

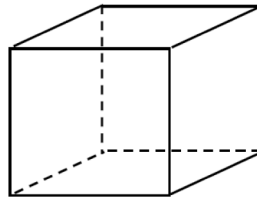


Рис. 1.11

3. **ГЦК** — **гране-центрированная кубическая решетка (Face Centered Cubic)**. Куб, где в центре каждой грани и каждой вершине находится по атому. Количество соседей $Z = 12$, расстояние до соседнего $l_z = a\frac{\sqrt{2}}{2}$, количество атомов в элементарной ячейке $v = \frac{1}{8} * 8 + \frac{1}{2} * 6 = 4$.