

В адиабатическом приближении удается, до известной степени, разделить движение электронов и ионов. Зная энергию взаимодействия электронов и ионов и считая положения ионов заданными, можно в принципе решить уравнение (45,3) и найти энергию E_{el} системы электронов, зависящую, разумеется, от положений ионов. Это значение E_{el} должно быть использовано затем для решения уравнения (45,4).

Ясно, однако, что фактическое осуществление этой программы связано с непреодолимыми трудностями, поскольку каждое из уравнений (45,3) и (45,4) содержит макроскопически большое число переменных. Поэтому современная теория твердого тела связана с рассмотрением упрощенных моделей, отражающих важнейшие особенности их поведения.

§ 46. Кристаллическая решетка

Мы начнем с обсуждения свойств медленной подсистемы, т. е. со свойств системы ионов. Уравнение (45,4) полностью определяет поведение этой системы. Его решение должно прежде всего дать ответ на вопрос о том, как образуется твердое тело, т. е. тело с правильным расположением тяжелых частиц в узлах кристаллической решетки. Ясно, однако, что не может быть и речи о точном решении этого уравнения. Поэтому задача о расчете сил сцепления, удерживающих кристалл, и выяснении той роли, которую играют в них ван-дер-ваальсовы и обменные силы, а также имеющиеся в системе валентные электроны, является самой трудной в теории твердого тела. Она еще не может считаться решенной до конца, хотя и в ней получены очень существенные результаты.

Мы не можем здесь излагать эту проблему и ограничимся лишь качественными соображениями. Ясно прежде всего, что взаимодействие между ионами (или атомами в случае ковалентных кристаллов) обеспечивает в принципе возникновение кристаллической структуры. Минимуму энергии системы отвечает правильное их расположение в пространстве на некоторых расстояниях друг от друга. В случае ковалентных кристаллов между атомами происходит обменное взаимодействие, которому отвечает притяжение на больших и очень сильное отталкивание на малых расстояниях. В случае ионных кристаллов притяжение имеет электростатический характер, тогда как отталкивание обусловлено сложным взаимодействием между атомными остатками, возникающими на малых расстояниях. В металлах существенный вклад в силы сцепления дают валентные электроны, сильно ослабляющие взаимодействие между ионами. В результате взаимодействия атомы или ионы размещаются на расстояниях, отвечающих минимуму энергии. Эти расстояния не

отличаются от расстояний между атомами в молекулах (1—2 Å). Соответственно этому энергия сцепления, отнесенная к одному атому, имеет тот же порядок величины, что и энергия химической связи, и колеблется от 1 эв (у металлов) до 10 эв (у ионных кристаллов типа поваренной соли) в расчете на одну частицу.

Правильное расположение ионов или атомов в узлах кристаллической решетки играет важнейшую роль и определяет многие физические свойства твердых тел. Поэтому нам в дальнейшем понадобятся элементы геометрии кристаллической решетки.

Основным геометрическим свойством кристаллической решетки является ее трансляционная симметрия.

Отвлечемся от конечных размеров кристалла и будем считать, что он заполняет все пространство. Свойство трансляционной симметрии позволяет ввести тройку базисных векторов a , b , c . При трансляции кристалла в пространстве на вектор

$$\mathbf{n} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}, \quad (46,1)$$

где n_1 , n_2 и n_3 — целые числа, он совпадает сам с собой (при этом предполагается, что начало вектора \mathbf{n} совпадает с одним из узлов решетки).

Базисные векторы определяют главные кристаллографические направления, в которых можно производить трансляции. То же самое можно сформулировать и несколько иначе. Постршим на трех базисных векторах a , b , c параллелепипед. Этот параллелепипед называется элементарной ячейкой. Тогда весь кристалл, заполняющий бесконечное пространство, получается бесконечным повторением элементарных ячеек. Следует заметить, что сам выбор базисных векторов является не вполне однозначным. Это проще всего видно на рис. 41, на котором изображена простая кубическая решетка. В качестве базисных векторов могут быть выбраны три вектора a , b , c , или три вектора a_1 , b_1 , c_1 .

Мы видим, что если атомы решетки однотипны, все узлы решетки получаются трансляцией одной точки решетки на вектор \mathbf{n} при различных значениях целых чисел n_1 , n_2 и n_3 . В этом случае говорят, что элементарная ячейка содержит один атом (в узле решетки). Такая решетка называется решеткой Бравэ.

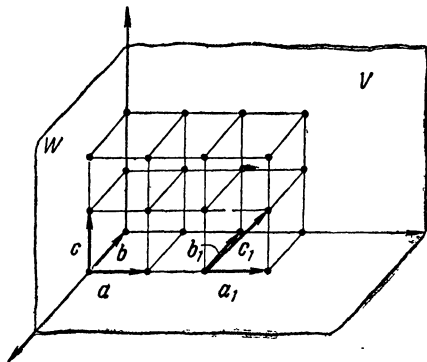


Рис. 41.

Если в элементарной ячейке помещаются два или более атома, то тогда говорят, что кристалл имеет решетку с базисом. Решетка с базисом представляет совокупность вдвинутых одна в другую простых решеток. Например, в элементарной ячейке кристалла поваренной соли содержится атом натрия и атом хлора. Атомы натрия и хлора образуют простые кубические решетки, сдвинутые друг по отношению к другу на половину ребра куба. Значения базисных векторов называются постоянными решетки.

Постоянная решетки представляет расстояние (в данном главном кристаллографическом направлении) между ближайшими соседями.

Мы не будем останавливаться на разборе возможных элементов симметрии и кристаллических классах. Укажем лишь, что преобразования трансляций не являются единственным преобразованием симметрии, совмещающим кристалл сам с собой. Другими преобразованиями симметрии являются повороты и отражения.

В дальнейшем мы будем часто встречаться с понятием обратной решетки. Под обратной решеткой понимают решетку, построенную на базисных векторах \mathbf{a}_1 , \mathbf{b}_1 и \mathbf{c}_1 , определенных формулами

$$\mathbf{a}_1 = 2\pi \frac{[\mathbf{bc}]}{a [\mathbf{bc}]} ; \quad \mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{[\mathbf{ca}]}{a [\mathbf{bc}]} ; \quad \mathbf{c}_1 = 2\pi \frac{[\mathbf{ab}]}{a [\mathbf{bc}]} . \quad (46,2)$$

Вектор обратной решетки \mathbf{K} связан с базисными векторами \mathbf{a}_1 , \mathbf{b}_1 и \mathbf{c}_1 соотношением

$$\mathbf{K} = \mathbf{a}_1 m_1 + \mathbf{b}_1 m_2 + \mathbf{c}_1 m_3, \quad (46,3)$$

где m_1 , m_2 и m_3 — целые числа.

Очевидно, что

$$\mathbf{K}\mathbf{a} = 2\pi m_1, \quad \mathbf{K}\mathbf{b} = 2\pi m_2, \quad \mathbf{K}\mathbf{c} = 2\pi m_3. \quad (46,4)$$

Важность вектора обратной решетки связана с тем, что всегда имеет место равенство

$$\mathbf{K}\mathbf{n} = 2\pi (n_1 m_1 + n_2 m_2 + n_3 m_3) = 2\pi N, \quad (46,5)$$

где N — целое число.

Благодаря этому часто встречающееся выражение $e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}}$ при $\mathbf{r} = \mathbf{n}$, т. е. при совпадении вектора \mathbf{r} с одним из узлов решетки, обращается в единицу

$$e^{i\mathbf{K}\mathbf{n}} = e^{i2\pi N} = 1. \quad (46,6)$$

Заметим, что объем элементарной ячейки для решетки, построенной на векторах обратной решетки, связан с объемом

элементарной ячейки прямой решетки соотношением

$$V_0 = (a_1 [b_1 c_1]) = (2\pi)^3 \frac{[bc] \{ [ca] [ab] \}}{\{ a [bc] \}^2} = \frac{(2\pi)^3}{a [bc]} = \frac{(2\pi)^3}{v_0}, \quad (46,7)$$

где v_0 — объем элементарной прямой решетки.

§ 47. Колебания решетки

Ионы, или атомы, расположенные в узлах кристаллической решетки, находятся в тепловом движении и колеблются около положений равновесия. В твердых кристаллах при температурах ниже температуры плавления амплитуда этих колебаний мала по сравнению с постоянной решетки.

Обозначим через n положение узла (равновесное положение) n -го иона и через ξ_n — смещение n -го атома так, что

$$R_n = n + \xi_n. \quad (47,1)$$

Тогда, поступая точно так же, как это было сделано нами в § 50 ч. III в классическом приближении, мы можем разложить в ряд по степеням малых смещений потенциальную энергию $U(R_i - R_j)$. Мы видели в § 50 ч. III, что характер движения решетки существенно зависит от ее структуры. Уже само наличие ячейки с базисом (например, наличие двух сортов частиц с разными массами) приводит к появлению новых модов колебаний.

Поскольку нас в первую очередь интересует принципиальная сторона дела, мы не будем усложнять выкладок и ограничимся кристаллами с простой решеткой Бравэ. Более того, для простоты записи мы будем опускать векторные индексы, как будто бы кристалл был одномерной цепочкой. Тогда можно написать вблизи положений равновесия

$$U(R_n - R_{n'}) = U(n - n') + \sum_{n', n} \frac{\partial^2 U}{\partial R_n \partial R_{n'}} \xi_n \xi_{n'} + \frac{1}{6} \sum_{n, n', n''} \frac{\partial^3 U}{\partial R_n \partial R_{n'} \partial R_{n''}} \xi_n \xi_{n'} \xi_{n''} + \dots \quad (47,2)$$

Ограничиваясь двумя членами разложения, можно написать гамильтониан в форме

$$H = H_0 + \sum_n \frac{p_n^2}{2M} + \sum_{n, n'} a_{nn'} \xi_n \xi_{n'}, \quad (47,3)$$

где в H_0 включены все слагаемые, не зависящие от смещений.