

§ 55. Типы связей атомов в твердых телах

1. В предыдущем параграфе при рассмотрении теплопроводности твердых тел мы отвлеклись от их внутренней атомистической структуры. Так поступать, вообще говоря, уже нельзя во многих других вопросах физики твердого тела, некоторые из которых рассматриваются ниже.

В твердых телах (кристаллах) атомы, молекулы или ионы совершают малые колебания около узлов соответствующей кристаллической решетки. Геометрические свойства кристаллических решеток — их симметрия — подробно изучаются в кристаллографии. Кратко эти свойства были рассмотрены в гл. XII второго тома. Содержание этой главы здесь повторяться не будет.

Правильное расположение структурных элементов кристалла (атомов, ионов, молекул) в узлах кристаллической решетки, конечно, требует объяснения с атомистической точки зрения. Можно было бы думать, что такое объяснение требует решения уравнения Шредингера

$$\hat{H}\psi = \mathcal{E}\psi, \quad (55.1)$$

в котором волновая функция ψ зависит от координат всех ядер и электронов тела. Разумеется, это уравнение, как и всегда, имеет допустимые решения только для выбранных значений энергии \mathcal{E} . Решение уравнения Шредингера определило бы значения \mathcal{E} , при которых тело должно быть кристаллом, а также структуру самой кристаллической решетки. Электроны, заполняющие пространство между атомными ядрами, необходимы для удержания структурных элементов кристалла в положениях равновесия — в узлах кристаллической решетки. В решении должны содержаться все возможные структуры кристаллических решеток. Оно должно охватывать все возможные фазовые переходы между ними, а также переходы в жидкое, а затем и газообразное состояние вещества.

Однако нахождение точного решения уравнения Шредингера макроскопического тела, содержащего громадное число переменных, — задача абсолютно невыполнимая. Она еще более сложна, чем аналогичная задача классической механики многих тел. Более того, явный вид функции ψ макроскопического тела сам по себе и не представляет интереса. Это не исключает возможности и целесообразности исследования функции ψ , не определяя ее явного вида, а непосредственно на основе самого уравнения Шредингера — нахождение таких ее свойств, которые определяли бы наблюдаемые особенности макроскопических тел, в частности существование и структуру кристаллической решетки. Но в такой постановке задача никогда не рассматривалась. Более того, не доказано, получились ли бы на этом пути ожидаемые и необходимые результаты. При рассмотрении

структуры кристаллической решетки и сил, удерживающих атомы, молекулы или ионы в положениях равновесия, приходится широко опираться на опытные данные.

2. Различают *ионные кристаллы, ковалентные кристаллы, молекулярные кристаллы, металлы*.

Кристаллическая решетка ионных кристаллов состоит не из нейтральных частиц, а из положительных и отрицательных ионов, притягивающихся друг к другу. Ионы образуются в результате перехода электронов от одного атома к другому. Электронные оболочки ионов, как правило, соответствуют электронным оболочкам инертных газов. Распределение электронов вблизи каждого иона близко к сферически симметричному и слабо нарушается в области соприкосновения соседних ионов. Типичными представителями ионных кристаллов могут служить NaCl , LiF , KCl и т. д. Ионные кристаллы характеризуются большими *энергиями связи*. Под этим вообще понимают работу, которую надо совершить, чтобы при абсолютном нуле разложить систему на составные части. В случае ионных кристаллов такими составными частями являются положительные и отрицательные ионы, из которых построена решетка. Энергия связи решетки NaCl , например, составляет 764 кДж/моль (183 ккал/моль). Эта величина примерно в 1,7 раза больше отнесенной к одному молю энергии связи ионов Na^+ и Cl^- в молекуле NaCl , если предположить, что в молекуле они находятся на том же расстоянии, что и ближайшие ионы в кристаллической решетке. Такого же порядка энергии связи решеток аналогичных ионных кристаллов. Для ионных кристаллов характерна малая электрическая проводимость при низких температурах и хорошая проводимость при высоких температурах.

3. В ковалентных кристаллах (алмаз, кремний, германий и пр.), как и в молекуле водорода, связь *гомеополярная*, т. е. осуществляется *обменными силами*. Для таких кристаллов типично такое строение решетки, при котором число ближайших атомов, окружающих рассматриваемый атом, равно валентности элемента. Рассматриваемые кристаллы обычно образуются из легких элементов средних столбцов периодической системы. Валентные электроны атомов решетки *обобществлены*. Для кристаллов характерна высокая твердость, слабая электрическая проводимость у чистых образцов при низких температурах. Энергия связи кристаллической решетки у рассматриваемых кристаллов составляет примерно 700—1200 кДж/моль (170—280 ккал/моль).

4. Молекулярные кристаллы представляют собой слабо связанные агрегаты молекул. Связь обусловлена *силами Ван-дер-Ваальса*. К молекулярным кристаллам относятся почти все органические кристаллы и многие другие соединения. Молекулярная связь является единственной связью у кристаллов, образован-

ных из атомов инертных газов. У таких веществ, как Ag , CH_4 , энергия связи порядка 8 кДж/моль (2 ккал/моль). Для молекулярных кристаллов характерны низкие температуры плавления, кипения и возгонки, а также сильная сжимаемость.

5. Связь в металлах осуществляется посредством электронов, находящихся между ионами кристаллической решетки, подобно тому как электроны осуществляют гомеополярную связь между ядрами в молекуле водорода. Разумеется, невозможно провести детальный количественный расчет в такой многочастичной системе, какой является металл. Приходится довольствоваться качественными соображениями. К металлам относятся элементы, атомы которых содержат внешние недостроенные оболочки. Электроны таких оболочек сравнительно слабо связаны с атомными ядрами. Они могут переходить и действительно переходят от одного ядра к другому. Если даже на пути перехода электрона встречается потенциальный барьер, электрон может сравнительно легко преодолеть его туннельным способом. В результате ядра металла лишаются своих внешних оболочек. Их электроны не привязаны к индивидуальным атомам, а *обществлены*, т. е. принадлежат всему кристаллу. Такие «свободные» электроны ведут себя подобно электронному газу. Из-за принципа Паули электроны не могут стоять на месте, а должны совершать оживленное движение — электронный газ в металле находится в состоянии вырождения (см. т. II, § 82).

Наличием свободных электронов объясняется высокая электрическая проводимость и теплопроводность металлов, специфический металлический блеск, особые механические свойства, позволяющие осуществлять ковку и штамповку.

Каждый ион кристаллической решетки металла заряжен положительно. Из-за этого между ионами действуют электрические силы отталкивания. Свободные электроны уравновешивают эти силы идерживают ионы в положениях равновесия. Всякий раз, когда ион выходит из положения равновесия, легкие и быстрые свободные электроны перераспределяются в пространстве так, что возникают силы, возвращающие ион в положение равновесия. Этим и обеспечивается устойчивость кристаллической решетки самого металла.

§ 56. Колебания атомов в одномерной прямолинейной цепочке

1. Для строгого обоснования допустимости и установления границ применимости сплошной модели твердого тела, использованной Дебаем в теории теплоемкости, надо, разумеется, рассмотреть задачу о колебаниях кристаллической решетки в последовательно атомистической постановке, как это сделали Борн и Карман. Рассмотрим этот вопрос на примере одномерной