

Г. С. ЖДАНОВ

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

*Допущено Министерством высшего и среднего
специального образования СССР в качестве
учебного пособия для вузов и втузов*

ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
1962

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	7
Глава I. СВЕДЕНИЯ ИЗ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ	9
§ 1. Уравнение Шредингера для частиц с одной степенью свободы	9
§ 2. Уравнение Шредингера для системы частиц	14
§ 3. Частица в полях постоянного потенциала	17
§ 4. Прохождения частицы через потенциальный барьер	23
§ 5. Частица в прямоугольной потенциальной яме	26
§ 6. Гармонический колебательный вибратор	33
§ 7. Частица в сферически симметричном поле	37
§ 8. Частица в периодическом поле	43
Глава II. СТРОЕНИЕ АТОМОВ И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА	51
§ 1. Атомное ядро	51
§ 2. Основные свойства атомов	57
§ 3. Атом водорода	59
§ 4. Многоэлектронный атом	68
§ 5. Периодический закон и периодическая система элементов Д. И. Менделеева	71
§ 6. Электронное строение атомов различных групп элементов	79
Глава III. КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ МЕЖАТОМНОГО И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ	84
§ 1. Взаимодействие атомов с электронами	84
§ 2. Общая характеристика сил межатомного взаимодействия	86
§ 3. Квантовая теория межатомного взаимодействия	89
§ 4. Силы отталкивания	98
§ 5. Молекулярные силы	101
Глава IV. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ	107
§ 1. Ковалентная связь	107
§ 2. Металлическая связь	124
§ 3. Гетерополярная связь	128
Глава V. СИММЕТРИЯ АТОМОВ, МОЛЕКУЛ И КРИСТАЛЛОВ	133
§ 1. Симметрия конечных и бесконечных фигур	133
§ 2. Группы симметрии и законы их образования	139
§ 3. Симметрия атомов и молекул	143
§ 4. Симметрия кристаллов	145
§ 5. Симметрия атомов и типы образуемых ими простейших периодических структур	153
Глава VI. СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ. КРИСТАЛЛОХИМИЯ	161
§ 1. Кристаллохимия периодической системы элементов	161
§ 2. Структуры твердых растворов	170
§ 3. Структуры некоторых соединений	181

<i>Глава VII. ЭНЕРГИЯ СЦЕПЛЕНИЯ</i>	193
§ 1. Энергия сцепления молекул и кристаллов	193
§ 2. Энергия сцепления молекулярных кристаллов	193
§ 3. Энергия сцепления ионных кристаллов	199
<i>Глава VIII. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕОРИИ КРИСТАЛЛОВ</i>	207
§ 1. Классическая теория электронного газа	207
§ 2. Уточнение электронной модели металла по данным опыта	209
§ 3. Квантовая электронная теория кристаллов	212
§ 4. Зонная теория кристаллов	217
§ 5. Теория электронных соединений	224
<i>Глава IX. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ</i>	227
§ 1. Классификация твердых тел по электрическим свойствам	227
§ 2. Диэлектрическая проницаемость и поляризуемость	229
§ 3. Кристаллические электреты и пироэлектрики. Пьезоэлектрики	246
§ 4. Сегнето- и антисегнетоэлектрики	251
§ 5. Электропроводность кристаллов	288
§ 6. Сверхпроводимость	293
<i>Глава X. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ</i>	306
§ 1. Основные типы магнетиков	306
§ 2. Диамагнетизм	310
§ 3. Парамагнетизм	314
§ 4. Ферромагнетизм	317
§ 5. Антиферромагнетизм и магнитная структура	321
<i>Глава XI. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВАХ</i>	325
§ 1. Основные понятия	325
§ 2. Свободная энергия неупорядоченного твердого раствора	327
§ 3. Равновесные состояния сплава	330
§ 4. Температурная зависимость растворимости	331
§ 5. Диаграммы состояния	335
§ 6. Фазовые превращения	339
<i>Глава XII. УПОРЯДОЧЕНИЕ И РАЗУПОРЯДОЧЕНИЕ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ СПЛАВОВ</i>	342
§ 1. Упорядочение структуры твердых растворов замещения	342
§ 2. Теория дальнего порядка	345
§ 3. Ближний порядок	353
<i>Глава XIII. ОБРАЗОВАНИЕ И РОСТ КРИСТАЛЛОВ</i>	357
§ 1. Основные опытные закономерности	357
§ 2. Термодинамика образования кристаллов	364
§ 3. Кинетика кристаллизации	371
<i>Глава XIV. ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ</i>	374
§ 1. Теплоемкость кристаллов. Опытные данные	374
§ 2. Основы квантовой теории теплоемкости кристаллов	378
§ 3. Теория нормальных колебаний кристалла	388
§ 4. Теплопроводность кристаллов	391
§ 5. Термическое расширение кристаллов	405
<i>Глава XV. САМОДИФФУЗИЯ И ДИФФУЗИЯ В КРИСТАЛЛАХ</i>	413
§ 1. Основные понятия и опытные данные	413
§ 2. Механизм диффузии в кристаллах	416
§ 3. Диффузия в деформированных сплавах. Восходящая диффузия	419
§ 4. Диффузия в твердых электролитах	421

<i>Глава XVI. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ</i>	424
§ 1. Упругость, хрупкость и пластичность кристаллов	424
§ 2. Упругость кристаллов	427
§ 3. Спайность и структура кристаллов	434
§ 4. Пластичность кристаллов. Скольжение	439
§ 5. Механическое двойникование	454

ПРИЛОЖЕНИЯ

I. Свойства элементов	457
II. Библиография	464
III. Вопросы для семинара	479
Решения задач	480
Предметный указатель	498

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предметом физики твердого тела является изучение и установление зависимости между составом, атомно-электронной структурой и различными физическими свойствами (электрическими, магнитными, механическими, термическими и др.) в первую очередь кристаллических материалов. В задачу физики твердого тела входит выяснение вопросов образования и роста кристаллов (кристаллизация) и их разрушения под влиянием различных факторов (плавление, действие излучения и т. д.), а также исследование поведения вещества в широком диапазоне температур и давлений.

Физика твердого тела является в настоящее время одним из важнейших разделов науки, имеющим большое практическое значение. Техника и народное хозяйство непрерывно выдвигают задачи создания новых материалов с заданными свойствами. При кратком перечислении достаточно указать на материалы, обладающие особыми механическими (эластичностью, твердостью, прочностью, жаропрочностью), электрическими (полупроводники, сверхпроводники, пьезоэлектрики, сегнето- и антисегнетоэлектрики), магнитными (ферро- и антиферромагнетики), оптическими (люминофоры, кристаллы для инфракрасной и ультрафиолетовой оптики) и другими свойствами. В ряде случаев требуется создание материалов, обладающих определенным комплексом свойств, что представляет особые трудности. Важная роль в решении указанных задач наряду с инженерами и технологами принадлежит физикам. На долю физиков приходится как разработка физических методов исследования и синтеза материалов, так и создание последовательной микроскопической теории твердого тела, что является главной задачей. Физик, специализирующийся в области твердого тела, должен обладать широким кругозором. Только при этом условии он сможет успешно работать не только в установленных направлениях, но и в новых направлениях, создающихся на наших глазах.

Физика твердого тела широко использует данные об атомно-электронной структуре вещества и силах межатомного и межмолекулярного взаимодействий. Эти данные получаются с помощью ряда важных физических методов исследования: структурных (включая нейтронографию), спектроскопических (включая радиоспектроскопию, электронный и ядерный резонанс), метода меченых атомов и др. Большое значение приобрело в последнее время использование мощных ядерных излучений и излучений ускорителей для образования в кристаллах структурных нарушений, что существенно для развития теории реальных кристаллов, к каковым относятся по существу все кристаллы, с которыми приходится иметь дело на практике. Не потеряли своего значения и классические методы физико-химического анализа, получившие дальнейшее развитие и пополнение (электронный микроскоп, ионный проектор и др.).

Указанные методы дают богатый материал для познания структуры и свойств вещества и выяснения атомарного и электронного механизма процессов, совершающихся в твердом теле. На основе этого материала и квантовомеханических представлений развивается в настоящее время физика твердого тела.

Одной из целей при написании этой книги было привлечение данных об атомно-электронной структуре вещества и силах межатомного и межмолекулярного взаимодействий в большей мере, чем это имеет место в большинстве руководств и монографий по физике твердого тела. Такому подходу, вероятно, способствовало то, что автор в течение длительного времени руководил лабораторией структуры кристаллов в Физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова. Научное направление, созданное в этой лаборатории, несомненно наложило отпечаток на книгу в целом.

В основу книги положен конспект лекций по физике твердого тела, читавшихся автором с 1948 г. в Московском инженерно-физическом институте студентам, специализировавшимся по металлофизике, а с 1954 г. — в Московском университете студентам кафедры физики твердого тела физического факультета. К некоторым главам книги даны задачи, а в приложении указаны примерные вопросы для семинара, имеющие целью привлечь внимание учащихся к отдельным вопросам курса. В связи с большим объемом материала, охватываемого физикой твердого тела, не все ее разделы могли быть достаточно полно освещены. Книга снабжена библиографией монографической литературы, а также частично и новой журнальной литературой, с целью помочь расширить свои знания тем, кто заинтересуется вопросами, изложенными в книге весьма скжато.

Рецензенты, просматривавшие рукопись, акад. Н. В. Белов, проф. В. И. Архаров, проф. К. П. Белов, проф. М. И. Захарова, а также проф. В. А. Фабрикант сделали ряд ценных замечаний, большую часть которых автор учел. При оформлении рукописи значительную помощь оказали научные сотрудники и аспиранты В. В. Зубенко, В. Я. Дударев, С. П. Соловьев, Н. В. Раннев, ст. лаборанты С. Флеер, П. Ф. Кирсанова, Л. Д. Осипова и редактор Издательства Г. С. Гольденберг. Всем перечисленным выше лицам, а также сотрудникам лаборатории структуры кристаллов и кафедры физики твердого тела, с которыми в течение длительного времени велось научное обсуждение ряда вопросов, затронутых в книге, автор приносит благодарность.

Г. Жданов

ГЛАВА I

СВЕДЕНИЯ ИЗ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

§ 1. УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА ДЛЯ ЧАСТИЦ С ОДНОЙ СТЕПЕНЬЮ СВОБОДЫ

Уравнение Шредингера. Гамильтониан

Атомы, молекулы и кристаллы представляют собой системы, состоящие из атомных ядер и электронов. Движение электронов и атомных ядер, так же как и взаимодействие их друг с другом, подчиняется квантовым закономерностям. Поэтому в начале сжато приводятся сведения из квантовой механики, необходимые для понимания ряда вопросов, изложенных в последующих разделах курса.

Математически поведение квантовых систем описывается уравнением Шредингера

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2}. \quad (1,1)$$

Здесь \hbar — постоянная Планка;

$$\Psi = \Psi(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2; \dots, t)$$

волновая функция, зависящая от координат частиц системы $x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2; \dots$, и времени t ; \hat{H} — оператор Гамильтона, который получается по указанному ниже правилу из функции Гамильтона H классической механики. Функция Гамильтона равна сумме кинетической (T) и потенциальной (U) энергии

$$H = T + U = E, \quad (1,2)$$

то есть полной энергии системы E . Для консервативных систем формула (2), которую можно записать в виде

$$H = E, \quad (1,3)$$

выражает закон сохранения энергии. Кинетическую энергию частиц системы можно выразить через импульсы p_k . В этом случае функция Гамильтона является функцией координат и импульсов частиц. Для системы с одной степенью свободы (частица массы m , двигающаяся вдоль оси x)

$$H(p_x, x) = \frac{1}{2m} p_x^2 + U(x) = E. \quad (1,4)$$

Для получения оператора Гамильтона нужно заменить в классической функции Гамильтона импульсы p_k дифференциальными операторами

$$\hat{p}_k = \frac{\hbar}{2m} \frac{\partial}{\partial x_k}. \quad (1,5)$$

Следовательно,

$$\hat{H} = H\left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x_k}, x_k; \dots\right). \quad (1.6)$$

Квадраты импульсов p_k^2 соответственно заменяются операторами вторых частных производных

$$p_k^2 = \left(\frac{\hbar}{2\pi i}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} = -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \frac{\partial^2}{\partial x_k^2}. \quad (1.7)$$

Полную энергию в (2) нужно заменить дифференциальным оператором вида

$$\hat{E} \rightarrow -\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}. \quad (1.8)$$

Уравнение Шредингера получается из уравнения классической механики (3) путем замены функции Гамильтона и полной энергии дифференциальными операторами (6) и (8) и применением этих операторов к волновой функции системы Ψ . В операторной форме уравнение Шредингера имеет вид

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \quad (1.9)$$

Уравнение (9), эквивалентное уравнению (1), называется уравнением Шредингера, зависящим от времени. Для частицы с одной степенью свободы в развернутой форме это уравнение имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + U(x)\Psi(x, t) = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t}. \quad (1.10)$$

В математической физике известно три основных типа линейных дифференциальных уравнений с частными производными второго порядка: уравнение Пуассона

$$\nabla^2 v = 4\pi p, \quad (1.11)$$

частным случаем которого является уравнение Лапласа

$$\nabla^2 v = 0; \quad (1.12)$$

уравнение вида

$$\nabla^2 v = \frac{1}{k} \frac{\partial v}{\partial t} \quad (1.13)$$

и, наконец, уравнение

$$\nabla^2 v = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 v}{\partial t^2}. \quad (1.14)$$

В этих уравнениях ∇^2 — дифференциальный оператор Лапласа, который в декартовой системе координат имеет вид

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2};$$

v — некоторая функция координат и времени. Уравнения (11) и (12) описывают равновесные состояния (потенциал поля тяготения или потенциалы электрических и магнитных полей с источниками плотности p или без них). Уравнение (13) описывает процессы выравнивания: теплопроводность (выравнивание тепла), диффузия (выравнивание плотности вещества), внутреннее трение (выравнивание импульсов) и т. д. Уравнение (14) описывает колебательные и волновые процессы. Оно является основным дифференциальным уравнением акустики, оптики и электродинамики переменных полей. Тождественность левых координатных частей уравнений (11) — (14), описывающих разнообразные физические явления, вытекает из свойств симметрии изотропной и однородной среды. Это приводит к требованию инвариантности уравнений относительно переноса и поворота координатных осей и проявляется, в частности, в симметричной форме записи оператора Лапласа. Дифференциальная форма уравнений следует из представления о близкодействии, в силу которого только соседние элементы среды могут оказывать действие друг на друга.

Уравнение Шредингера также является линейным дифференциальным уравнением с частными производными второго порядка; с помощью оператора Лапласа оно записывается в виде

$$\nabla^2 \Psi - \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} U \Psi = \frac{8\pi m}{\hbar i} \frac{\partial \Psi}{\partial t}. \quad (I,15)$$

Сравнение с уравнениями (11)–(14) показывает, что уравнение Шредингера можно рассматривать как обобщенное уравнение выравнивания. Его отличие от уравнения (13) заключается в том, что уравнение Шредингера в правой части содержит мнимый множитель. Это приводит к существенному различию характера решений уравнений (13) и (15). Обычное уравнение диффузии не имеет периодических по времени решений, тогда как уравнение Шредингера имеет периодические решения. Кроме того, в левой части (15) содержится второй член, исчезающий при отсутствии внешних полей, когда $U = 0$.

Разделение переменных

Положим, что решение уравнения (15) можно представить в виде произведения двух функций, одна из которых зависит только от координат, а другая — только от времени

$$\Psi(x, t) = \psi(x) \varphi(t). \quad (I,16)$$

Подставляя (16) в (10), получим

$$\frac{1}{\psi(x)} \left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + U(x) \psi(x) \right] = -\frac{\hbar}{2\pi l} \frac{1}{\varphi(t)} \frac{d\varphi(t)}{dt}. \quad (I,17)$$

Левая часть (17) является функцией только x , а правая — только t . Поскольку переменные x и t независимы, то это возможно в том случае, когда обе части уравнения (17) равны одной и той же постоянной величине, которую обозначим E . Эта величина имеет размерность энергии. Уравнение (17) распадается на два уравнения, одно из которых зависит только от времени, а другое — только от координаты.

$$\frac{d\varphi(t)}{dt} = -\frac{2\pi l}{\hbar} E \varphi(t), \quad (I,18)$$

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} [E - U(x)] \psi(x) = 0. \quad (I,19)$$

Уравнение (18) легко интегрируется, и его решение имеет вид

$$\varphi_n(t) = A_n e^{-\frac{E_n t}{\hbar}} = A_n e^{-\frac{2\pi i \omega_n t}{\hbar}} = A_n e^{-i \omega_n t}. \quad (I,20)$$

Здесь через E_n обозначено одно из возможных значений параметра E , поскольку, как будет показано далее, уравнение (19) имеет приемлемые решения только при строго определенных значениях этого параметра: E_1, E_2, \dots, E_n , называемых собственными значениями. Отношение

$$\frac{E_n}{\hbar} = \nu_n = \frac{\omega_n}{2\pi} \quad (\omega_n = 2\pi \nu_n) \quad (I,21)$$

имеет размерность частоты. Формула (20) показывает, что при $E = \text{const}$ решениями уравнения Шредингера являются периодические по времени синусоидальные колебания. Уравнение Шредингера, в отличие от волнового уравнения, несимметрично относительно переменных x и t . Поэтому функции типа бегущих волн $F(x, t) = F(x \pm ct)$, являющиеся решениями

волнового уравнения, не будут в общем случае решениями уравнения Шредингера.

В дальнейшем основной интерес представит уравнение (19), называемое уравнением Шредингера, не содержащим времени. Это уравнение определяет распределение в пространстве амплитуд волновой функции. Его решением является набор собственных функций

$$\psi_1(x), \psi_2(x), \dots, \psi_n(x). \quad (1.22)$$

(19) — линейное уравнение. Сумма любых его частных решений является также решением этого уравнения. Общее решение представляет сумму всех частных решений

$$\Psi(x, t) = \sum_n a_n \Psi_n(x, t) = \sum_n a_n \Psi_n(x) e^{-2\pi i \frac{E_n}{\hbar} t}, \quad (1.23)$$

где a_n — постоянные коэффициенты, значения которых определяются из начальных и краевых условий задачи. Если спектр частот v_1, v_2, \dots непрерывный, то знак суммы в уравнении (23) заменяется знаком интеграла.

Начальные и граничные условия

Начальные условия в квантовой механике могут быть заданы так же, как обычно при решении классических задач, сводящихся к дифференциальным уравнениям, то есть задается значение искомой функции в некоторый момент времени, например

$$t=0 \quad \Psi_{t=0} = \Psi(x, 0). \quad (1.24)$$

Эта функция определяет распределение амплитуд в пространстве в начальный момент времени. При исследовании стационарных состояний квантовых систем (что нас будет интересовать в первую очередь) характер решения не зависит от начальных условий.

В отношении граничных условий задачи квантовой механики существенно отличаются от большинства классических задач, так как квантовые системы, например атомы, не имеют границ в обычном понимании. В таких системах волновые функции имеют отличные от нуля значения в ограниченной области пространства, за пределами которой они постепенно затухают. На волновые функции Ψ_n накладываются общие ограничения, вытекающие из физических условий, которым удовлетворяют не только волновые, но и вообще функции математической физики. Таких условий три: функция должна быть непрерывна, однозначна и конечна во всей области пространства. Эти условия оказываются достаточными для решения задач квантовой механики. Это значит, что среди многообразия математически возможных решений они позволяют выбрать те функции, которые описывают поведение данной квантовой системы.

Физический смысл волновой функции

Произведение волновой функции на комплексно сопряженную функцию $w = \Psi \Psi^*$ дает действительную функцию, определенную по всей области изменения переменных. Эта функция пропорциональна вероятности того, что в момент времени t система имеет конфигурацию, описываемую соответствующими значениями аргументов волновой функции. Для системы с одной степенью свободы произведение

$$w(x, t) = \Psi(x, t) \Psi^*(x, t) \quad (1.25)$$

равно вероятности того, что в момент времени t частица лежит в области между x и $x + dx$. Для рассматриваемых далее задач число частиц в системе не меняется, следствием чего является условие нормировки волновых функций

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x, t) \Psi^*(x, t) dx = 1, \quad (I.26)$$

так как полная вероятность нахождения частицы где-либо в пределах интервала $-\infty < x < +\infty$ равна единице. Условие нормировки применимо и к амплитудной части волновой функции

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) \psi^*(x) dx = 1. \quad (I.27)$$

Волновые функции, описывающие различные состояния ψ_m^* и ψ_n^* , удовлетворяют условию ортогональности

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m^*(x) \psi_n(x) dx = 0, \quad (I.28)$$

которое вытекает из свойств решения уравнения Шредингера. Доказательство ортогональности волновых функций для общего случая системы частиц приведено в § 2.

Вырожденные состояния квантовых систем. Гибридные волновые функции и их ортогенализация

Если $E_n = E_m$ и соответствующие волновые функции ψ_n и ψ_m различны и линейно независимы, то одному и тому же значению энергии E_n соответствует не одно, а несколько различных состояний системы

$$\psi_{n1}, \psi_{n2}, \dots, \psi_{nk}, \dots, \psi_{nK}, \quad (I.29)$$

называемых вырожденными состояниями. Число различных состояний $k_{\text{ах}} = K$, принадлежащих к одному и тому же энергетическому уровню, называется кратностью вырождения. Вырожденные состояния квантовых систем встречаются часто. Например, все возбужденные состояния атома водорода при данном $n > 1$ являются вырожденными. Вырожденной является система, состоящая из одинаковых свободных атомов. Так как любая линейная комбинация решений линейного дифференциального уравнения также является его решением, то вырожденные состояния могут описываться различными эквивалентными системами волновых функций. Например, из двух вырожденных функций ψ_{n1} и ψ_{n2} можно образовать две новые волновые функции

$$\phi_{n1}' = a_1 \psi_{n1} + a_2 \psi_{n2} \text{ и } \phi_{n2}' = b_1 \psi_{n1} + b_2 \psi_{n2}, \quad (I.30)$$

где a_1, a_2, b_1, b_2 — произвольные постоянные, определяющие степень участия каждой из исходных волновых функций в образовании смешанных χ , или, как их часто называют, гибридных волновых функций. Если все коэффициенты в (30), кроме одного, например a_1 , равны нулю, то из всех возможных вырожденных состояний квантовая система находится в одном состоянии, описываемом функцией ϕ_{n1}' . Если исходная система вырожденных волновых функций (29) не ортогональна, то соответствующим выбором гибридных функций ее всегда можно привести к орто-

гональной системе. Так, для функций (30) условие ортогональности будет иметь вид

$$\int \psi_{n1} \psi_{n2} d\tau = a_1 b_1 \int |\psi_{n1}|^2 d\tau + (a_2 b_1 + a_1 b_2) \int \psi_{n1} \psi_{n2} d\tau + \\ + a_2 b_2 \int |\psi_{n2}|^2 d\tau = 0;$$

имеется много способов, с помощью которых, при соответствующем выборе коэффициентов a_1, a_2, b_1, b_2 , можно удовлетворить этому условию.

Для системы нормированных и нормализованных функций, выражаемых формулами (23) и (25), коэффициенты удовлетворяют соотношению

$$\sum_n a_n a_n^* = 1. \quad (I,31)$$

Стационарные состояния

Функция распределения вероятности $\Psi^* \Psi$ системы в состоянии, описываемом волновыми функциями (23) и (25), имеет вид

$$\Psi^*(x, t) \Psi(x, t) = \sum_n a_n^* a_n \psi_n^*(x) \psi_n(x) + \\ + \sum_m \sum_n a_m^* a_n \psi_m^*(x) \psi_n(x) e^{2\pi i \frac{(E_m - E_n)}{\hbar} t}. \quad (I,32)$$

В двойной сумме штрих означает, что суммирование производится только для значений индексов $n \neq m$. Вообще говоря, функция вероятности и, следовательно, свойства системы зависят от времени, так как время входит во вторую сумму, содержащую члены, соответствующие переходам между состояниями с разными энергиями. Если система находится в одном из состояний с энергией E_n , то это значит, что в (23) все коэффициенты равны нулю, кроме одного $a_n \neq 0$. В таком случае двойная сумма в (30) обращается в нуль и функция вероятности $\Psi^* \Psi$ становится независимой от времени и описывает стационарные состояния системы.

Среднее значение какой-либо величины, являющейся функцией координат системы $F(x)$, определяется формулой

$$F = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x, t) \Psi(x, t) F(x) dx. \quad (I,33)$$

Среднее значение динамических величин, описываемых функциями вида $g(p_x, x)$, зависящих также от импульсов p_x , определяется формулой

$$\bar{g} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x, t) g\left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}, x\right) \Psi(x, t) dx, \quad (I,34)$$

в которой динамическая функция $g(p_x, x)$ заменяется соответствующим оператором \hat{g} , действующим на волновую функцию $\Psi(x, t)$.

§ 2. УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА ДЛЯ СИСТЕМЫ ЧАСТИЦ

Уравнение, содержащее время

Рассмотрим систему из N частиц с массами $m_1, m_2, \dots, m_j, \dots, m_N$, движущихся в трехмерном пространстве. Потенциальная энергия системы U в общем случае зависит от $3N$ декартовых координат частиц $x_1, y_1, z_1; \dots, x_j, y_j, z_j; \dots, x_N, y_N, z_N$ и времени t : $U = U(x_1, \dots, z_N, t)$.

Будем рассматривать консервативные системы, для которых потенциальная энергия зависит только от конфигурации системы и не зависит от времени: $U = U(x_1, \dots, z_N)$. Поведение такой системы описывается уравнением Шредингера (1), в котором волновая функция $\Psi = \Psi(x_1, \dots, z_N, t)$ является функцией $3N$ координат системы и времени. Оператор H — полный гамильтониан системы (6), который получается из функции Гамильтона по правилу, описываемому формулой (7). В развернутой форме для системы частиц уравнение (1) принимает вид

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_{j=1}^N \frac{1}{m_j} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_j^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_j^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_j^2} \right) + U(x_1, \dots, z_N) \Psi = -\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial t}.$$

С помощью символа оператора Лапласа это уравнение записывается в виде

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_{j=1}^N \frac{1}{m_j} \nabla_j^2 \Psi + U\Psi = -\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial t}. \quad (I,35)$$

Уравнение для амплитуд

Как и для случая одной частицы, с помощью подстановки

$$\Psi(x_1, \dots, z_N, t) = \psi(x_1, \dots, z_N) \varphi(t) \quad (I,36)$$

производим разделение переменных и получаем два уравнения:

$$\frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} = -\frac{2\pi i}{\hbar} E \varphi(t), \quad (I,37)$$

$$\sum_{j=1}^N \frac{1}{m_j} \nabla_j^2 \psi(x_1, \dots, z_N) + \frac{8\pi^2}{\hbar^2} [E - U(x_1, \dots, z_N)] \psi(x_1, \dots, z_N) = 0, \quad (I,38)$$

где E — постоянный параметр. Уравнение (37) совпадает с уравнением (18) для одной частицы, и его решением является (20). Амплитудная часть волновой функции $\psi(x_1, \dots, z_N)$ удовлетворяет общим условиям непрерывности, однозначности и конечности во всей области изменения от $-\infty$ до $+\infty$ каждой из $3N$ декартовых координат. При этих условиях, как и в одномерном случае, уравнение (38) разрешимо только при строго определенных значениях параметра E — энергии системы, которые могут образовывать дискретный или непрерывный спектр или давать сочетание обоих видов спектров.

Соответственно общему числу степеней свободы состояние системы характеризуется $3N$ целыми квантовыми числами n_1, \dots, n_{3N} . Эти числа однозначно определяют как волновую функцию $\psi_{n_1, \dots, n_{3N}}$, так и энергию системы $E_{n_1, \dots, n_{3N}}$. Для краткости совокупность квантовых чисел будем обозначать одной буквой n и писать сокращенно ψ_n и E_n . Как и в одномерном случае, система может быть вырожденной, то есть одному значению энергии E_n может соответствовать совокупность различных состояний, описываемых функциями $\psi_n, \psi_{n'}, \dots$

Частное решение уравнения (35) имеет вид

$$\Psi_n(x_1, \dots, z_N, t) = \psi_n(x_1, \dots, z_N) e^{-2\pi i \frac{E_n}{\hbar} t}. \quad (I,39)$$

Общее решение является суммой всех частных решений

$$\Psi(x_1, \dots, z_N, t) = \sum_n a_n \psi_n(x_1, \dots, z_N) e^{-2\pi i \frac{E_n}{\hbar} t}, \quad (I,40)$$

где постоянные a_n определяются условиями задачи.

Физический смысл волновой функции. Нормировка и ортогонализация

Наряду с функцией Ψ состояние системы описывается комплексно-сопряженной функцией Ψ^* , являющейся решением уравнения, сопряженного (35). Действительная функция $\Psi \Psi^*$ является мерой вероятности конфигурации системы. Величина $\Psi_n^*(x_1, \dots, z_N, t) \Psi_n(x_1, \dots, z_N, t) dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N$ выражает вероятность того, что в момент времени t частица j находится в элементе объема, определяемом значениями координат $x_i, x_i + dx_i; y_j, y_j + dy_j; z_i, z_j + dz_j$, где j принимает значения 1, 2, ..., N , соответствующие разным частицам. Волновые функции должны быть нормированы к единице для каждой частицы

$$\int \Psi_n^* \Psi_n d\tau = 1, \quad (1.41)$$

где $d\tau$ — элемент объема в конфигурационном пространстве. Для нормированной системы функций коэффициенты a_n в (40) удовлетворяют соотношению

$$\sum_n a_n^* a_n = 1.$$

Условие нормировки справедливо и для амплитудных частей волновых функций

$$\int \psi_n^*(x_1, \dots, z_N) \psi_n(x_1, \dots, z_N) d\tau = 1. \quad (1.42)$$

Волновые функции удовлетворяют также условиям ортогональности

$$\int \psi_m^* \psi_n d\tau = 0 \quad (m \neq n). \quad (1.43)$$

Для доказательства справедливости (43) подставим в уравнение (38) его решения Ψ_m^* и Ψ_n , получим

$$\sum_{j=1}^N \frac{1}{m_j} \nabla_j^2 \psi_m^* + \frac{8\pi^2}{h^2} (E_m - U) \psi_m = 0$$

и

$$\sum_{j=1}^N \frac{1}{m_j} \nabla_j^2 \psi_n + \frac{8\pi^2}{h^2} (E_n - U) \psi_n = 0.$$

Умножив первое из этих уравнений на Ψ_n , а второе — на Ψ_m^* , вычтем после этого второе из первого и получим

$$\sum_{i=1}^N \frac{1}{m_i} (\psi_m \nabla_i^2 \psi_n - \psi_n \nabla_i^2 \psi_m) + \frac{8\pi^2}{h^2} (E_n - E_m) \psi_n \psi_m = 0.$$

Пронтегрируем оба члена этого уравнения по всему конфигурационному пространству

$$\frac{8\pi^2}{h^2} (E_n - E_m) \int \psi_n \psi_m d\tau = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{m_i} \int (\psi_m \nabla_i^2 \psi_n - \psi_n \nabla_i^2 \psi_m) d\tau. \quad (1.44)$$

Правую часть полученного равенства запишем в координатной форме

$$\sum_j \frac{1}{m_j} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\psi_m \frac{\partial^2 \psi_n}{\partial q_j^2} - \psi_n \frac{\partial^2 \psi_m}{\partial q_j^2} \right) dq_1 dq_2 \dots dq_N.$$

Подынтегральное выражение можно представить в виде

$$\frac{\partial^2 \psi_n}{\partial q_j^2} - \psi_n \frac{\partial^2 \psi_m}{\partial q_j^2} = \frac{\partial}{\partial q_j} \left(\psi_m \frac{\partial \psi_n}{\partial q_j} - \psi_n \frac{\partial \psi_m}{\partial q_j} \right).$$

Интегрируя обе части этого тождества по соответствующей координате, найдем

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left(\psi_m \frac{\partial^2 \psi_n}{\partial q_j^2} - \psi_n \frac{\partial^2 \psi_m}{\partial q_j^2} \right) dq_j = \left[\psi_m \frac{\partial \psi_n}{\partial q_j} - \psi_n \frac{\partial \psi_m}{\partial q_j} \right]_{-\infty}^{+\infty} = 0,$$

так как в бесконечности $\psi_m, \psi_n \rightarrow 0$. Следовательно, из (44) имеем

$$\frac{8\pi^2}{\hbar^2} (E_n - E_m) \int \psi_n \psi_m d\tau = 0.$$

Если $(E_n - E_m) \neq 0$, то отсюда следует условие ортогональности (43).

§ 3. ЧАСТИЦА В ПОЛЯХ ПОСТОЯННОГО ПОТЕНЦИАЛА

Свободная частица

Пусть частица массы m движется в поле постоянного потенциала $U = \text{const}$ вдоль оси X . Уравнение Шредингера (19) в этом случае запишем в виде

$$\psi''(x) + k^2 \psi(x) = 0, \quad (I.45)$$

где k — постоянный параметр, равный

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} \sqrt{2m(E - U)}. \quad (I.46)$$

Частными решениями уравнения (45) являются функции вида

$$\psi(x) = A e^{\pm ikx}, \quad (I.47)$$

где A — постоянный коэффициент. Общее решение равно сумме двух частных решений

$$\psi(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx}. \quad (I.48)$$

Для свободной частицы кинетическая энергия

$$T = E - U = \frac{1}{2} m v^2,$$

определяющая знак подкоренного выражения в (46), положительна ($k^2 > 0$) и параметр k действителен. Уравнение (45) в этом случае совпадает с уравнением гармонического колебания, а его решение (48) представляет суперпозицию двух синусоидальных волн. Умножая обе части (48) на временной множитель (20), получим волновую функцию частицы в зависимости от координаты и времени

$$\Psi(x, t) = A e^{i(kx - \omega t)} + B e^{-i(kx + \omega t)}. \quad (I.49)$$

Общее решение (49) представляет суперпозицию двух бегущих волн одинаковой частоты ω и одинаковой длины волны λ , двигающихся в противоположных направлениях. Для частицы, двигающейся в положительном направлении оси X , следует положить $B = 0$, а для частицы, двигающейся в обратном направлении, $A = 0$. Величина k , в общем случае векторная, представляет собой волновой вектор, направление которого параллельно направлению скорости частицы v и совпадает с направлением нормали к фронту

волны. Длина волнового вектора обратно пропорциональна длине волны де Бройля λ

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (I,50)$$

и, как нетрудно получить из (46), пропорциональна импульсу частицы $p = mv$

$$k = \frac{2\pi p}{\hbar}. \quad (I,51)$$

Из (50) и (51) вытекает закон де Бройля $\lambda = h/p$ (что не следует рассматривать как доказательство справедливости закона де Бройля, поскольку этот закон лежит в основе уравнения Шредингера). Из (46) получаем связь между энергией частицы и длиной волнового вектора (для упрощения полагаем $U = 0$)

$$E = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} k^2. \quad (I,52)$$

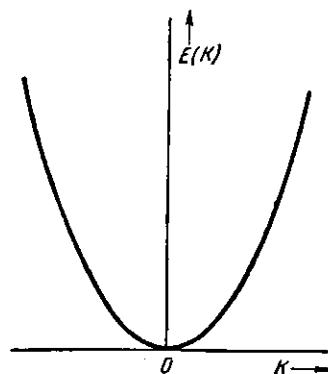


Рис. 1. Зависимость энергии свободной частицы E от длины волнового вектора k

Эта зависимость представляет собой параболу (рис. 1). Уравнение (46) при соблюдении условия $k^2 > 0$ имеет решения при любых значениях параметра k . Это значит, что энергетический спектр свободной частицы непрерывный и энергия E может принимать любые значения. Вероятность нахождения частицы на участке траектории от x до $x + dx$ определяется квадратом модуля волновой функции (47)

$$dw = \psi^* \psi dx = A^2 dx.$$

Эта вероятность пропорциональна длине рассматриваемого участка траектории и сохраняет постоянное значение вдоль всей траектории.

Фазовая и групповая скорости волн де Бройля

Из уравнения волны де Бройля (49) определим скорость ее распространения, которую обозначим u . Скорость перемещения участка волны с одинаковой фазой найдем из условия $kx - \omega t = \text{const}$. Отсюда

$$u = \frac{dx}{dt} = \frac{\omega}{k}. \quad (I,53)$$

Частота ω и модуль волнового вектора k , как показывают формулы (21) и (52), связаны с энергией частицы. Это позволяет выразить фазовую скорость волны только через волновой вектор или, по формуле (50), через длину волны де Бройля

$$u = \frac{\hbar}{2m} \cdot \frac{1}{\lambda}. \quad (I,54)$$

Формула (54) показывает, что скорость распространения волн де Бройля зависит от длины волны, и, следовательно, для этих волн имеет место дисперсия. Понятие строгого монохроматической волны в физике является абстракцией. Монохроматические волны, с которыми приходится иметь дело в реальных условиях, представляют собой группу волн с небольшим разбросом волнового вектора $k + \Delta k$, то есть близких по длине и направлению распространения и охватывающих ограниченную область в простран-

стве. Благодаря дисперсии и интерференции скорость распространения группы V (например, скорость перемещения максимума интенсивности) отличается от фазовых скоростей составляющих волн.

Найдем групповую скорость V для простейшей группы, образованной суперпозицией двух волн с близкими частотами ω и ω' , волновыми векторами k и k' и одинаковыми амплитудами. Результирующая волна описывается уравнением

$$\begin{aligned}\varphi(x, t) &= \cos(kx - \omega t) + \cos(k'x - \omega' t) = \\ &= 2 \cos\left(\frac{k - k'}{2}x - \frac{\omega - \omega'}{2}t\right) \cos\left(\frac{k + k'}{2}x - \frac{\omega + \omega'}{2}t\right)\end{aligned}$$

и представляет собой биение. Первый тригонометрический множитель медленно изменяется по сравнению со вторым и его можно рассматривать как амплитуду волны. Второй множитель описывает фазу волны. Фазовая скорость равна

$$u = \lim_{\omega' \rightarrow \omega} \frac{\omega + \omega'}{k + k'} = \frac{\omega}{k},$$

что совпадает с (53). Групповая скорость, определяющая скорость перемещения максимума биения, равна

$$V = \lim_{\omega' \rightarrow \omega} \frac{\omega - \omega'}{k - k'} = \frac{d\omega}{dk}. \quad (I,55)$$

В случае дисперсии $\frac{d\omega}{dk} \neq \frac{\omega}{k}$ и $V \neq u$. Формула (55) справедлива и в общем случае, когда группа представляет суперпозиции большого числа синусоидальных волн и описывается интегралом Фурье.

Для волн де Броиля

$$\omega = 2\pi \frac{mv^2}{2h}, \quad k = 2\pi \frac{mv}{h}. \quad (I,56)$$

Отсюда

$$V = \frac{d\omega}{dk} = \frac{\frac{d\omega}{dv}}{\frac{dk}{dv}} = v. \quad (I,57)$$

Групповая скорость волн де Броиля равна механической скорости частицы.

Прохождение частицы через потенциальную ступень

Пусть частица движется через область, в которой потенциал U изменяется. Рассмотрим простейший случай движения частицы в двух постоянных полях, граничащих друг с другом в точке $x = a$ и имеющих разные потенциалы U_1 и U_2 . Эти поля образуют потенциальную ступень высоты $U = U_2 - U_1$.

В зависимости от того, будет ли энергия частицы больше или меньше высоты ступени, следует различать низкую ($E > U$) и высокую ($E < U$) потенциальные ступени (рис. 2). В каждом из полей частица движется как свободная и ее движение описывается уравнением Шредингера (45) с постоянным для каждого поля значением параметра k . На границе ступени значение k меняется скачком, что приводит к изменению волновой функции $\psi(x)$. Напишем уравнение Шредингера для обоих полей:

$$\psi_1'(x) + k_1^2 \psi_1(x) = 0; \quad \psi_2''(x) + k_2^2 \psi_2(x) = 0, \quad (I,58)$$

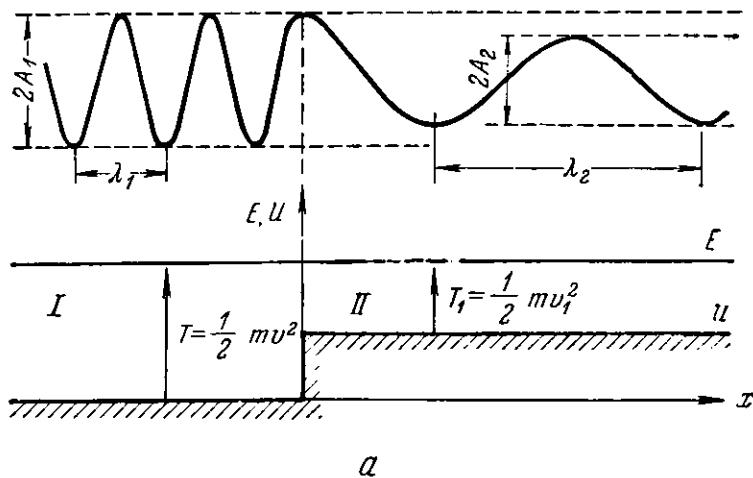
где ψ_1 и ψ_2 — волновые функции частицы в полях I и II, а параметры k_1 и k_2 определяются выражениями

$$k_1 = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m(E - U_1)}; \quad k_2 = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m(E - U_2)}. \quad (I,59)$$

Общие решения уравнений (58) имеют вид

$$\left. \begin{array}{l} \psi_1(x) = A_1 e^{ik_1 x} + B_1 e^{-ik_1 x} \quad (x \leq a) \\ \psi_2(x) = A_2 e^{ik_2 x} + B_2 e^{-ik_2 x} \quad (x \geq a). \end{array} \right\} \quad (I,60)$$

При произвольных значениях коэффициентов A_i, B_i ветви ψ_1 и ψ_2 не образуют единой непрерывной кривой $\psi(x)$ (рис. 3,а). Кривые $\psi_1(x)$ и $\psi_2(x)$



а

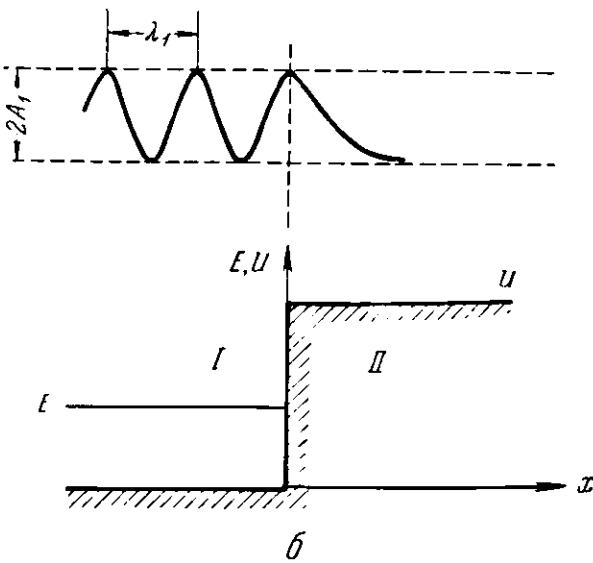


Рис. 2. а — прохождение частицы через низкую потенциальную ступень, б — отражение на границе высокой ступени

на границе между полями (рис. 3,б) должны непрерывно переходить одна в другую. Условия непрерывности волновой функции и ее производной

$$\psi_1(a) = \psi_2(a) \text{ и } \psi'_1(a) = \psi'_2(a) \quad (I,61)$$

накладывают ограничения на коэффициенты A_i , B_i . Эти коэффициенты удовлетворяют соотношениям

$$\left. \begin{aligned} A_1 e^{ik_1 a} + B_1 e^{-ik_1 a} &= A_2 e^{ik_2 a} + B_2 e^{-ik_2 a} \\ k_1 A_1 e^{ik_1 a} - k_1 B_1 e^{-ik_1 a} &= k_2 A_2 e^{ik_2 a} - k_2 B_2 e^{-ik_2 a} \end{aligned} \right\} \quad (I,62)$$

Решение рассматриваемой задачи существенно зависит от величины энергии частицы E по сравнению с высотой ступени a . Математический характер решений (60) определяется тем, являются ли коэффициенты k_1 и k_2 действительными или мнимыми. Если энергия частицы E меньше значения наименьшего из потенциалов, то по энергетическим соображениям частица не может проникнуть в рассматриваемые поля, так как в этом случае ее кинетическая энергия была бы отрицательна, k_1 и k_2 станут мнимыми и решения (60) выразятся суммой двух экспоненциальных функций вида $\psi(x) = Ae^{kx} + Be^{-kx}$, где k — действительно. Условию конечности функции при любых значениях x можно удовлетворить только при $A = B = 0$.

На границе ступени имеют место отражение и преломление волн де Броиля аналогично отражению и преломлению света на границе раздела двух оптически разнородных сред. В зависимости от условий задачи отражение может быть частичным или полным, что определяется значением коэффициента отражения R , равного отношению интенсивностей отраженной и падающей волн

$$R = \frac{|B_1|^2}{|A_1|^2}. \quad (I,63)$$

При неполном отражении существует вероятность проникновения частицы во вторую среду, определяемая коэффициентом прозрачности D границы раздела. Найдем выражение коэффициента прозрачности для потока частиц, идущего нормально к поверхности раздела с изменением скорости частиц. Пусть v_1 и v_2 — скорости частиц, ρ_1 и ρ_2 — плотности потоков в обеих средах. Число частиц, проходящих 1 см² поверхности раздела за 1 сек, равно числу частиц в цилиндрах, высоты которых равны скоростям частиц. Отсюда

$$D = \frac{n_2}{n_1} = \frac{\rho_2 v_2}{\rho_1 v_1}.$$

Так как плотности потоков пропорциональны квадратам амплитуд волновых функций, то коэффициент прозрачности для волн де Броиля будет

$$D = \frac{|A_2|^2}{|A_1|^2} \left(\frac{v_2}{v_1} \right) = \frac{|A_2|^2}{|A_1|^2} \left(\frac{k_2}{k_1} \right). \quad (I,64)$$

Суммарная вероятность прохождения и отражения частицы равна единице, поэтому

$$R + D = \frac{k_1 |B_1|^2 + k_2 |A_2|^2}{k_1 |A_1|^2} = 1. \quad (I,65)$$

При прохождении через низкую ступень частица тормозится и ее кинетическая энергия уменьшается. Скорость частицы и длина волны де Броиля

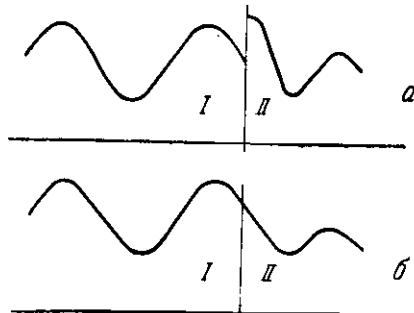


Рис. 3. «Сшивание» волновых функций: *a* — $\psi_1 + \psi_2$, *b* — в непрерывную функцию ψ

обратно пропорциональны друг другу (см. (50) и (51)). Следовательно, показатель преломления волн де Броиля равен

$$n = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1} = \sqrt{\frac{E - U_2}{E - U_1}}.$$

Полагая $U_1 = 0$, получим

$$n = \sqrt{1 - \frac{U}{E}}. \quad (I,66)$$

Показатель преломления определяется отношением высоты ступени к энергии частицы.

Преломление волн де Броиля наблюдается при дифракции электронов в кристаллах и используется для измерения внутреннего потенциала кристаллов (гл. VIII, § 1). Величина внутреннего потенциала составляет 15—20 эв, поэтому преломление хорошо наблюдается при дифракции только медленных электронов с энергиями порядка 100—300 эв.

Рассмотрим коэффициенты отражения и прозрачности при прохождении частицы через низкую и высокую ступени.

1. Низкая ступень ($E > U$). Волновые числа частицы в полях I и II соответственно равны

$$k_1 = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2mE}; \quad k_2 = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m(E-U)}. \quad (I,67)$$

Волновые функции имеют вид

$$\psi_1 = A_1 e^{ik_1 x} + B_1 e^{-ik_1 x}; \quad \psi_2 = A_2 e^{ik_2 x}. \quad (I,68)$$

В поле II распространяется только проходящая волна, поэтому $B_2 = 0$. Волновые функции ψ_1 и ψ_2 представляют бегущие волны. Прохождение частицы через ступень сопровождается изменением длины волны, как показано на рис. 2,а. Условия непрерывности функции ψ (x) и ее производной на границе ступени дают два уравнения для коэффициентов:

$$A_1 + B_1 = A_2; \quad k_1 A_1 - k_2 B_1 = k_2 A_2; \quad (I,69)$$

третье уравнение получается из условия нормировки. Исключение A_2 из уравнений (69) позволяет найти отношение амплитуд $\frac{B_2}{A_1}$ и коэффициент отражения

$$R = \frac{|B_1|^2}{|A_1|^2} = \left(\frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \right)^2 = \frac{(1 - \sqrt{1-q})^2}{(1 + \sqrt{1-q})^2}, \quad \text{где } q = \frac{U}{E}. \quad (I,70)$$

Расчет по этой формуле дает следующие значения R :

$q = \frac{E}{U}$	1,00	1,11	1,25	2	10
R	1	0,2700	0,1459	0,0296	0,0007

и показывает, что даже в том случае, когда энергия частицы значительно превышает высоту ступени, коэффициент отражения заметно отличается от нуля. Так, при $q = 2$, $R = 3\%$. Микрочастица принципиально отличается от классической частицы, которая обязательно пройдет через ступень, если ее энергия превышает высоту ступени.

2. Высокая ступень ($E < U$). Одно из волновых чисел в этом случае мнимое

$$k_1 = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2mE}; \quad k_2 = ik; \quad \text{где } k = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m(U-E)}. \quad (I,71)$$

Волновые функции имеют вид

$$\psi_1 = A_1 e^{ik_1 x} + B_1 e^{-ik_1 x}; \quad \psi_2 = A_2 e^{-kx} + B_2 e^{kx} = A_2 e^{-kx}. \quad (I,72)$$

В поле I волновая функция представляет суперпозицию падающей и отраженной волны, а в поле II — наложение двух экспоненциальных функций. Из условия конечности ψ следует $B_2 = 0$. Условия непрерывности $\psi(x)$ и ее производной приводят к уравнениям вида (69). Коэффициент отражения найдем из (70) при замене $k_2 = ik$

$$R = \left| \frac{k_1 - ik}{k_1 + ik} \right|^2. \quad (I,73)$$

Поскольку R — комплексная величина, найдем модуль $|R|$

$$|R|^2 = RR^* = 1, \text{ отсюда } D = 0. \quad (I,74)$$

Формула (74) показывает, что на границе высокой ступени наблюдается полное отражение, и частица не может двигаться в поле II.

Однако, в отличие от классического случая, имеет место проникновение частицы в тонкую пограничную область поля II. Вероятность проникновения пропорциональна квадрату модуля соответствующей волновой функции

$$w(x) = |\psi_2|^2 = A_2^2 e^{-2kx} = A_2^2 e^{-\frac{4\pi}{\hbar} \sqrt{2m(U-E)}x}. \quad (I,75)$$

Расчет по этой формуле при превышении ступени над энергией частицы $U - E = 1$ эв дает следующие значения вероятности:

x	1	5	10 \AA
$w(x)$	0,29	0,005	$4,5 \cdot 10^{-8}$

Экспоненциальная зависимость (75) приводит к резкому убыванию w с увеличением глубины проникновения. Однако в тонком пограничном слое вероятность проникновения частицы в поле II имеет достаточно большое значение. Это аналогично проникновению электромагнитного поля во вторую среду при полном внутреннем отражении света.

§ 4. ПРОХОЖДЕНИЯ ЧАСТИЦЫ ЧЕРЕЗ ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ БАРЬЕР

Рассмотрим прохождение частицы через потенциальный барьер (рис. 4), представляющий собой потенциальную ступень конечной ширины a . Барьер выделяет в пространстве три области:

- I. $x \leq 0; \quad U_1 = 0;$
- II. $0 \leq x \leq a; \quad U_2 = U;$
- III. $a \leq x; \quad U_3 = 0.$

В зависимости от соотношения энергии частицы и высоты барьера следует различать: а) низкий ($E > U$) и б) высокий ($E < U$) барьеры. Высокий барьер достаточной ширины так же непрозрачен, как и потенциальная ступень. Однако узкий барьер, ширина которого сравнима с областью неполного затухания волновой функции, становится прозрачным. Коэффициент прозрачности D быстро возрастает с уменьшением ширины и высоты барьера.

1. Низкий барьер ($E > U$). Низкий барьер (рис. 4, a) можно рассматривать как область возмущения, проходя которую частица замедляется,

а затем приобретает первоначальную скорость. Найдем коэффициент отражения (рассеяния) частицы. Волновые числа частицы соответственно равны для областей I, III

$$k_1 = \frac{2\pi}{\hbar} \sqrt{2mE};$$

для области II

$$k_2 = \frac{2\pi}{\hbar} \sqrt{2m(E-U)}. \quad (I,76)$$

Волновые функции представляют собой бегущие волны; в области III имеется только проходящая волна

$$\psi_1 = A_1 e^{ik_1 x} + B_1 e^{-ik_1 x}; \quad \psi_2 = A_2 e^{ik_2 x} + B_2 e^{-ik_2 x}; \quad \psi_3 = A_3 e^{ik_1 x}. \quad (I,77)$$

Условия непрерывности ψ и ее производной дают четыре соотношения между амплитудами:

$$\left. \begin{aligned} A_1 + B_1 &= A_2 + B_2; \quad k_1 A_1 - k_1 B_1 = k_2 A_2 - k_2 B_2 \\ A_2 e^{ik_2 a} + B_2 e^{-ik_2 a} &= A_3 e^{ik_1 a}; \\ k_2 A_2 e^{ik_2 a} - k_2 B_2 e^{-ik_2 a} &= k_1 A_3 e^{ik_1 a} \end{aligned} \right\}; \quad (I,78)$$

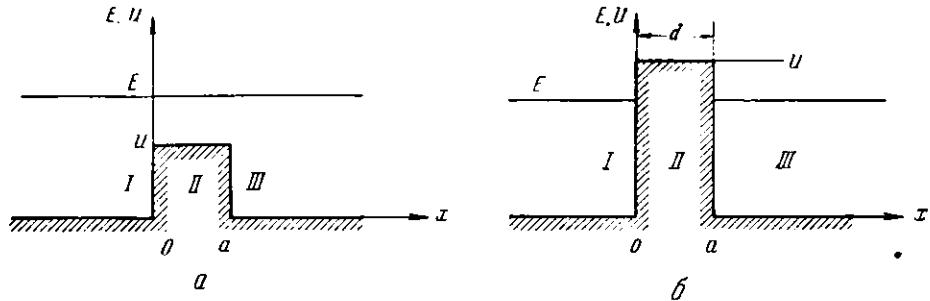


Рис. 4. Прохождение частицы через потенциальный барьер: *a* — низкий, *b* — высокий

пятое соотношение можно получить из условия нормировки. Исключая из двух последних уравнений A_3 , получим

$$\frac{B_2}{A_2} = \frac{k_2 - k_1}{k_2 + k_1} e^{2ik_2 a}. \quad (I,79)$$

Из двух первых уравнений находим

$$\frac{B_2}{A_2} = \frac{(k_2 - k_1) A_1 + (k_2 + k_1) B_1}{(k_2 + k_1) A_1 + (k_2 - k_1) B_1}. \quad (I,80)$$

Из (79) и (80) имеем

$$\frac{B_1}{A_1} = \frac{i(k_2^2 - k_1^2)}{i(k_1^2 + k_2^2) + 2k_1 k_2 \operatorname{ctg} k_2 a}. \quad (I,81)$$

Коэффициент рассеяния равен

$$R = \frac{|B_1|^2}{|A_1|^2} = \frac{B_1 B_1^*}{A_1 A_1^*} = \frac{(k_1^2 - k_2^2)^2}{(k_1^2 + k_2^2)^2 + 4k_1^2 k_2^2 \operatorname{ctg}^2 k_2 a}. \quad (I,82)$$

Коэффициент рассеяния принимает особенно большие значения при условии

$$k_2 a = n\pi \quad (n = 1, 2, 3, \dots), \quad (I,83)$$

что соответствует определенным значениям энергии частицы. Длина волны де Броиля при этом удовлетворяет соотношению

$$n\lambda = 2a, \quad (1.84)$$

показывающему, что вдоль барьера должно уложиться целое число полуволн.

2. Высокий барьер ($E < U$). В этом случае (рис. 4,б) волновые числа имеют следующие значения:

для областей I, III

$$k_1 = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2mE}; \quad (1.85)$$

для области II

$$k_2 = ik,$$

где

$$k = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m(U-E)}.$$

В первых двух областях волновые функции представляют бегущие волны. В области II k_2 мнимое и здесь волновая функция представляет наложение двух экспоненциальных функций:

$$\psi_1 = A_1 e^{ik_1 x} + B_1 e^{-ik_1 x}; \quad \psi_2 = A_2 e^{-kx} + B_2 e^{kx}; \quad \psi_3 = A_3 e^{ik_1 x}. \quad (1.86)$$

Условия непрерывности дают

$$\left. \begin{aligned} A_1 + B_1 &= A_2 + B_2; & ik_1 A_1 - ik_1 B_1 &= -kA_2 + kB_2; \\ A_2 e^{-ka} + B_2 e^{ka} &= A_3 e^{ik_1 a}; \\ -kA_2 e^{-ka} + kB_2 e^{ka} &= ik_1 A_3 e^{ik_1 a}. \end{aligned} \right\} \quad (1.87)$$

Решение этой системы позволяет найти отношение амплитуд

$$\frac{A_3}{A_1} = \frac{4ik_1 k e^{ik_1 a}}{(k_1^2 - k^2)^2 e^{2ka} - (k_1 - ik) e^{-ka}}. \quad (1.88)$$

Вводя гиперболические функции

$$\operatorname{sh} x = \frac{1}{2}(e^x - e^{-x}), \quad \operatorname{ch} x = \frac{1}{2}(e^x + e^{-x}), \quad (1.89)$$

получим

$$\frac{A_3}{A_1} = \frac{2ik_1 k e^{ik_1 a}}{(k_1^2 - k^2)^2 \operatorname{sh}^2 ka + 2ik_1 k \operatorname{ch} ka}. \quad (1.90)$$

Умножая на комплексно-сопряженную величину, получим коэффициент прозрачности барьера

$$D = \frac{A_3 A_1^*}{A_1^2} = \frac{4k_1^2 k^2}{(k_1^2 - k^2)^2 \operatorname{sh}^2 ka + 4k_1^2 k^2 \operatorname{ch}^2 ka}. \quad (1.91)$$

Так как $\operatorname{ch}^2 x - \operatorname{sh}^2 x = 1$, то

$$D = \frac{4k_1^2 k^2}{(k_1^2 + k^2)^2 \operatorname{sh}^2 ka + 4k_1^2 k^2}. \quad (1.92)$$

При достаточно большом x , как видно из (89), $\operatorname{sh} x \approx \frac{1}{2} e^x$; кроме того, полагая приближенно $k_1 \sim k$, получим

$$D \approx \frac{4}{e^{2ka} + 4}.$$

Пренебрегая в знаменателе вторым членом, находим для коэффициента прозрачности выражение

$$D \approx e^{-2ka} = Ae^{-\frac{4\pi}{\hbar} \sqrt{2m(U-E)} a}, \quad (I,93)$$

совпадающее с выражением (75) для вероятности проникновения частицы в область высокой ступени. Формула (93) показывает, что частица может пройти через барьер даже в случае, если ее энергия меньше высоты барьера. Энергия частицы после прохождения барьера равна ее первоначальной энергии (рис. 5). Прохождение через потенциальный барьер называют

иногда туннельным эффектом. Проницаемость барьера в большой степени зависит от его высоты и особенно от ширины. Так, при разности высот $U - E = 5$ эВ прозрачность в зависимости от ширины меняется следующим образом

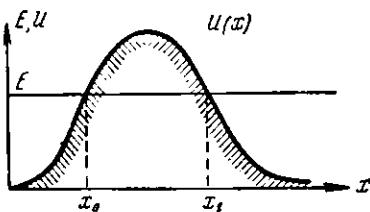


Рис. 5. Туннельный эффект при прохождении частицей барьера произвольной формы

небольшой барьера существенно для понимания таких явлений, как контактная разность потенциалов и вырывание электронов из металла электрическим полем. α -Распад тяжелых ядер объясняется пропусканием α -частиц через потенциальный барьер ядра. Прозрачность барьера произвольной формы определяется формулой

$$D = Ae^{-\frac{4\pi}{\hbar} \sqrt{\frac{x_2}{2m}} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{[U(x) - E]} dx}, \quad (I,94)$$

представляющей собой обобщение формулы (93).

§ 5. ЧАСТИЦА В ПРЯМОУГОЛЬНОЙ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЯМЕ

Постановка задачи. Слабая и сильная связь

Рассмотрим потенциальную яму (рис. 6) с профилем $U = U(x)$, которую характеризуем максимальной глубиной U_0 и шириной a . Горизонтальные участки потенциальной кривой за пределами ямы считаем простирающимися в бесконечность. В зависимости от соотношения энергии частицы E и глубины ямы следует различать два случая. Энергия частицы: 1) превышает глубину ямы ($E > U_0$), 2) меньше глубины ямы ($E < U_0$), что соответствует слабой и сильной связи.

При слабой связи потенциальную яму можно рассматривать как отрицательный барьер, который частица проходит с энергией, большей его высоты. Она движется как свободная везде, кроме небольшой области возмущения потенциала, где ее движение сначала ускоряется, а затем замедляется. Изменение кинетической энергии и скорости частицы сопровождается изменением дебройлевской волны

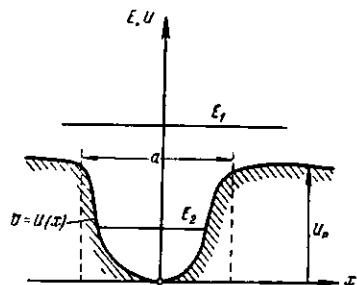


Рис. 6. Частица в потенциальной яме

и амплитуды волновой функции. После прохождения области возмущения восстанавливается первоначальная скорость движения. Действие возмущения увеличивается при уменьшении полной энергии частицы. Если энергия частицы становится меньше глубины ямы, то частица захватывается ямой и остается с нейочно связанный (сильная связь).

При сильной связи существенно изменяется характер движения частицы. Движение частицы в пространстве ограничивается областью потенциальной ямы. Диапазон изменений координат частицы определяется размерами ямы. Отражение от стенок ямы приводит к периодичности движения частицы во времени. Независимый интервал времени определяется периодом. Периодичность движения во времени приводит к наложению условий континуации на энергию и импульс частицы. Задача о движении частицы в потенциальной яме имеет много приложений в разных разделах физики твердого тела, атома и атомного ядра.

Сильная связь. Одномерный потенциальный ящик бесконечной глубины

Простейшей является яма с плоскими стенками, составленная из полей постоянного потенциала (потенциальный ящик). На рис. 7 изображен профиль потенциального ящика ширины a со стенками неограниченной высоты. Частица в таком ящике будет все время с ним связана. Потенциальный ящик делит пространство на две области: область I — пространство внутри ящика и область II — пространство вне ящика. В области I $0 \leq x \leq a$, $U_1 = 0$; в области II $x \leq 0$ и $x \geq a$, $U_2 = \infty$. Волновые числа определяются формулами (71). При $U = U_2 = \infty$ имеем $k = \infty$. Решениями являются волновые функции (72). При $k = \infty$ $\psi_2 = 0$ всюду, в том числе и на границах ящика, $\psi_2(0) = \psi_2(a) = 0$.

Из непрерывности волновой функции следует

$$\psi_1(0) = \psi_1(a) = 0.$$

Из этих граничных условий получаем уравнения для коэффициентов

$$\left. \begin{aligned} A_1 + B_1 &= 0 \\ A_1 e^{ik_1 a} + B_1 e^{-ik_1 a} &= 0 \end{aligned} \right\}. \quad (I.95)$$

Система однородных уравнений (95) совместна при условии равенства нулю детерминанта из коэффициентов уравнений

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 \\ e^{ik_1 a} & e^{-ik_1 a} \end{vmatrix} = 0, \quad (I.96)$$

что приводит к уравнению для k_1 и, следовательно, для энергии частицы

$$e^{2ik_1 a} = 1. \quad (I.97)$$

Корни этого уравнения удовлетворяют соотношению

$$k_1 a = n\pi. \quad (I.98)$$

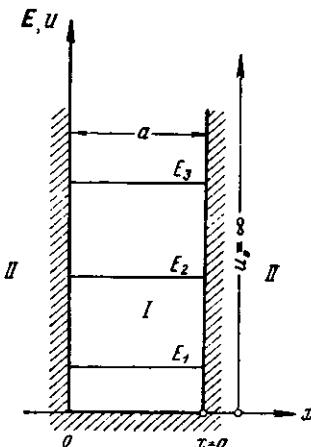


Рис. 7. Потенциальный ящик с бесконечно высокими стенками

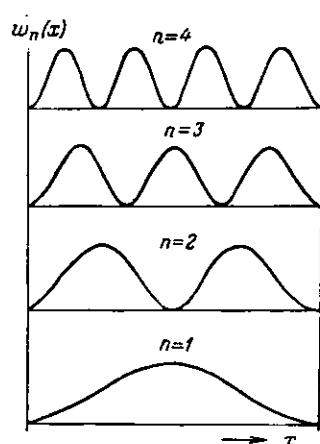
Подставляя сюда значение k_1 из (72), находим, что уравнения (95) разрешимы при условии

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8ma^2}, \quad (n = 1, 2, 3, \dots), \quad (I, 99)$$

показывающем, что энергия частицы в потенциальном ящике квантуется. Энергетический спектр частицы дискретный (рис. 7). Расстояния между уровнями возрастают с увеличением квантовых чисел и пропорциональны разности их квадратов

$$E_1 - E_2 = \frac{\hbar^2}{8ma^2} (n_1^2 - n_2^2).$$

Если размеры потенциального ящика велики и составляют макроскопическую величину, например $a = 1$ см, то



даже для наиболее легких частиц — электронов — получаем

$$E_n = 5,4 \cdot 10^{-27} \cdot n^2 \text{ эрг} = 3,37 \cdot 10^{-15} \cdot n^2 \text{ эв.}$$

Отсюда расстояния между соседними уровнями

$$\Delta E_n = 6,7 \cdot 10^{-15} n \text{ эв.}$$

Уровни располагаются очень близко друг к другу и образуют квазинепрерывную полосу. Дискретная природа спектра микрочастицы в ящике проявляется только в том случае, когда размеры ящика сравнимы с атомарными размерами. Для ящика с величиной $a = 5$ Å получаем

$$E_n = 0,68 \cdot n^2 \text{ эв},$$

откуда

$$\Delta E_n = 1,34 \cdot n \text{ эв.}$$

Рис. 8. Распределение плотности вероятности положения частицы в потенциальном ящике

Значения волновых функций частицы в ящике получим из (72) при учете соотношения между коэффициентами (95)

$$|\psi_n(x)| = 2A_1 \sin \frac{n\pi x}{a}. \quad (I, 100)$$

Волновые функции частицы представляют собой стоячие волны. Все функции ψ_n , как легко убедиться, взаимно ортогональны. Из условия нормировки $\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_n|^2 dx = 1$ получаем $2A_1 = \sqrt{\frac{2}{a}}$. Следовательно, нормированные функции будут

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}. \quad (I, 101)$$

Распределение плотности вероятности положения частицы в ящике

$$w_n(x) = |\psi_n(x)|^2 = \frac{2}{a} \sin^2 \frac{n\pi x}{a}. \quad (I, 102)$$

Соответствующие кривые w_n показаны на рис. 8.

Обобщение на трехмерный ящик

Положим, что потенциальный ящик имеет форму прямоугольного параллелепипеда со сторонами a, b, c . Потенциальная энергия частицы внутри

ящика $U_1 = 0$ и за пределами ящика $U_2 = \infty$. Уравнение Шредингера для трехмерного случая

$$\nabla^2 \psi(x, y, z) + \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} (E - U) \psi(x, y, z) = 0. \quad (I,103)$$

Компоненты поступательного движения свободной частицы вдоль осей X , Y и Z независимы. Поэтому решение уравнения (103) ищем в виде функции с разделенными переменными

$$\psi(x, y, z) = X(x) Y(y) Z(z), \quad (I,104)$$

что соответствует выражению вероятности сложного события. Подставим (104) в (103) и разделим обе части полученного уравнения на $\psi = XYZ$, тогда будем иметь

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} - \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} U_x \right) + \left(\frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} - \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} U_y \right) + \\ + \left(\frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} - \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} U_z \right) = -\frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} E. \end{aligned} \quad (I,105)$$

В уравнении (105), исходя из симметрии трех координатных осей, мы разделили величину потенциала U на три составляющие U_x , U_y , U_z , которые можно выбрать произвольно, лишь бы соблюдалось соотношение

$$U_x + U_y + U_z = U. \quad (I,106)$$

Левая часть (105) распалась на три слагаемых, каждое из которых в отдельности зависит только от одной переменной. Правая часть (105) постоянна. Равенство (105) возможно только в том случае, когда каждое из слагаемых в левой части постоянно. Таким образом, уравнение (105) распадается на три независимых уравнения, которые запишем в виде

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} - \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} U_x &= -\frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} E_x \\ \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} - \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} U_y &= -\frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} E_y \\ \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} - \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} U_z &= -\frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} E_z \end{aligned} \right\}. \quad (I,107)$$

Уравнение (103) для трехмерного ящика распалось на три уравнения, соответствующие трем одномерным ящикам. Пользуясь найденным ранее решением (см. (99) и (101), получим для рассматриваемого случая:

$$E_{nx} = \frac{n_x^2 \hbar^2}{8ma^2}; \quad E_{ny} = \frac{n_y^2 \hbar^2}{8mb^2}; \quad E_{nz} = \frac{n_z^2 \hbar^2}{8mc^2}, \quad (I,108)$$

$$X_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n_x \pi x}{a}; \quad Y_n = \sqrt{\frac{2}{b}} \sin \frac{n_y \pi y}{b}; \quad Z_n = \sqrt{\frac{2}{c}} \sin \frac{n_z \pi z}{c}. \quad (I,109)$$

$$n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3 \dots$$

Результирующая волновая функция частицы, как следует из (104) и (108),

$$\psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{v}} \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sin \frac{n_y \pi y}{b} \sin \frac{n_z \pi z}{c}, \quad (v = abc). \quad (I,110)$$

Из (106) и (108) получаем выражение для энергии частицы

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right). \quad (I,111)$$

Волновая функция и энергия частицы в трехмерном потенциальном ящике определяются тремя квантовыми числами (n_x , n_y , n_z), что соответствует трем степеням свободы частицы. Волновая функция имеет вид трехмерной стоячей волны. Энергия частицы образует дискретный спектр. Для наглядного изображения спектра построим трехмерную модель в виде пространственной решетки.

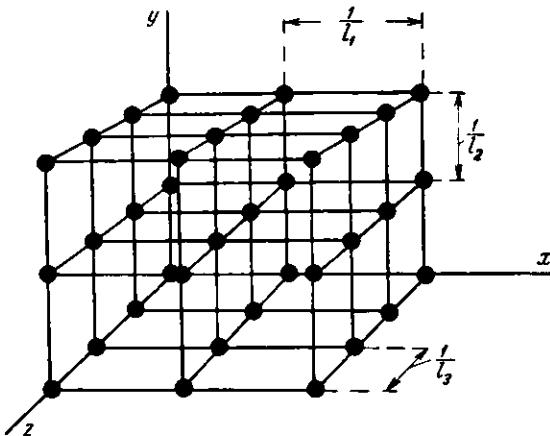


Рис. 9. Изображение энергетического спектра частицы в трехмерном потенциальном ящике

стенной решетки (рис. 9), периоды которой a^* , b^* , c^* обратны длинам сторон потенциального ящика

$$a^* = \frac{1}{a}, \quad b^* = \frac{1}{b}, \quad c^* = \frac{1}{c}. \quad (I,112)$$

Каждый узел в этой решетке определяется тремя целочисленными координатами n_x , n_y , n_z и соответствует одному из возможных квантованных состояний частицы. Квадрат длины радиуса-вектора r в этой решетке

$$r^2 = n_x^2 a^{*2} + n_y^2 b^{*2} + n_z^2 c^{*2} = \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \quad (I,113)$$

пропорционален энергии частицы

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2}{8m} r^2_{n_x, n_y, n_z}. \quad (I,114)$$

Потенциальный ящик конечной высоты

Для потенциального ящика конечной высоты в зависимости от энергии частицы возможно осуществление слабой и сильной связи (рис. 10).

1. Слабая связь ($E > U$). Волновые числа частицы имеют следующие значения:

для областей I, III

$$x \leq 0 \text{ и } x \geq a, \quad k_1 = \frac{2\pi}{\hbar} \sqrt{2m(E-U)};$$

для области II

$$0 \leq x \leq a, \quad k_2 = \frac{2\pi}{\hbar} \sqrt{2mE}. \quad (I,115)$$

С точностью до перестановки они совпадают со значениями волновых чисел (76) для низкого потенциального барьера. Решения задач для потенциаль-

ной ямы в случае слабой связи и низкого барьера аналогичны. Волновые функции имеют вид бегущих волн (77), условия непрерывности приводят к одинаковым уравнениям (78). Решение этих уравнений позволяет найти коэффициент рассеяния R . Как видно из формулы (82), коэффициент рассеяния не изменяется при перестановке индексов 1 и 2. Поэтому положитель-

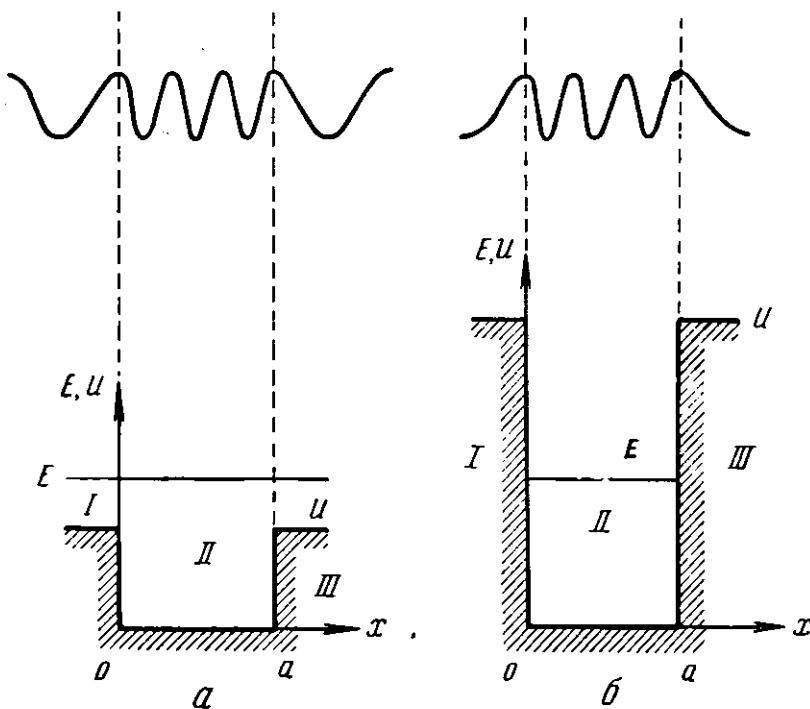


Рис. 10. Потенциальный ящик конечной высоты: а — слабая связь, б — сильная связь

ное и отрицательное возмущения потенциала приводят к одинаковому значению коэффициента рассеяния.

2. Сильная связь ($E < U$). Волновые числа имеют следующие значения: для областей I, III

$$\left. \begin{aligned} &x \leq 0 \text{ и } x \geq a, \quad k_1 = ik, \\ &\text{где} \\ &k = \frac{2\pi}{\hbar} \sqrt{2m(U-E)}; \end{aligned} \right\} \quad (I,116)$$

для области II

$$0 \leq x \leq a, \quad k_2 = \frac{2\pi}{\hbar} \sqrt{2mE}.$$

В отличие от случая высокого барьера, для глубокой потенциальной ямы волновая функция изображается бегущими волнами только в области II, то есть внутри ямы, тогда как в областях I и III волновая функция изображается экспоненциальными функциями

$$\psi_1 = A_1 e^{ik_1 x}; \quad \psi_2 = A_2 e^{ik_2 x} + B_2 e^{-ik_2 x}; \quad \psi_3 = B_3 e^{-ik_1 x}. \quad (I,117)$$

Условие конечности волновой функции накладывает два ограничения на значения амплитуд:

$$B_1 = 0 \text{ и } A_3 = 0. \quad (I,118)$$

Условия непрерывности ψ и ее производной устанавливают дополнительно четыре следующие зависимости между амплитудами:

$$\left. \begin{aligned} A_1 &= A_2 + B_2; \quad kA_1 = ik_2 A_2 - ik_2 B_2; \\ A_2 e^{ik_2 a} + B_2 e^{-ik_2 a} &= B_3 e^{-ka}; \quad ik_2 A_2 e^{ik_2 a} - ik_2 B_2 e^{-ik_2 a} = -k B_3 e^{-ka}. \end{aligned} \right\} \quad (I,119)$$

Уравнения (119) представляют собой систему четырех однородных уравнений с четырьмя неизвестными A_1 , A_2 , B_2 и B_3 . Эта система разрешима, если детерминант из коэффициентов уравнений равен нулю:

$$\begin{vmatrix} 1 & -1 & -1 & 0 \\ k & -ik_2 & ik_2 & 0 \\ 0 & e^{ik_2 a} & e^{-ik_2 a} & -e^{-ka} \\ 0 & ik_2 e^{ik_2 a} & -ik_2 e^{-ik_2 a} & ke^{-ka} \end{vmatrix} = 0. \quad (I,120)$$

Формула (120), подобно формуле (96) для бесконечно глубокого ящика, накладывает ограничения на энергию частицы и заключает в себе условия квантования. Умножая первую строку на k и вычитая ее из второй, понижаем ранг детерминанта на единицу

$$\begin{vmatrix} k - ik_2 & k + ik_2 & 0 \\ e^{ik_2 a} & e^{-ik_2 a} & -e^{-ka} \\ ik_2 e^{ik_2 a} - ik_2 e^{-ik_2 a} & ke^{-ka} \end{vmatrix} = 0. \quad (I,121)$$

Умножая вторую строку на k и прибавляя к ней третью, еще раз понижаем ранг детерминанта

$$\begin{vmatrix} k - ik_2 & k + ik_2 & 0 \\ (k + ik_2) e^{ik_2 a} & (k - ik_2) e^{-ik_2 a} & \end{vmatrix} = 0. \quad (I,122)$$

Раскрывая этот детерминант, получаем после некоторых преобразований уравнение вида

$$\operatorname{tg} k_2 a = -\frac{2k_2}{k^2 - \kappa_2^2}. \quad (I,123)$$

Для бесконечно глубокого ящика $k = \infty$, и уравнение (123) упрощается: $\operatorname{tg} k_2 a = 0$. Решение в этом случае будет $k_2 a = n\pi$, что, учитывая перестановку индексов, совпадает с (98).

Вводя значения k_1 и k_2 из (116) в (123), получим уравнение для энергии частицы

$$\operatorname{tg} \left(\frac{2\pi}{h} \sqrt{2mEa} \right) = -\frac{2\sqrt{E(U-E)}}{U-2E}. \quad (I,124)$$

Его можно записать в виде

$$\operatorname{tg} (\pi C \sqrt{x}) = -\frac{2\sqrt{x(1-x)}}{1-2x}, \quad (0 \leq x \leq 1), \quad (I,125)$$

где

$$x = \frac{E}{U} \quad \text{и} \quad C = \frac{2a}{h} \sqrt{2mU}. \quad (I,126)$$

Для анализа уравнения (125) представим его в графической форме (рис. 11). Кривые $P(x)$ представляют правую часть уравнения, а левая его часть при $C \gg 1$ изображается семейством тангенсoid, пересечение которых с кривой $P(x)$ определяет возможные значения x , что дает последовательность квантованных значений энергии частицы $E_1, E_2, \dots, E_n, \dots$. Уравнение (125) позволяет установить энергетический спектр частицы в зависи-

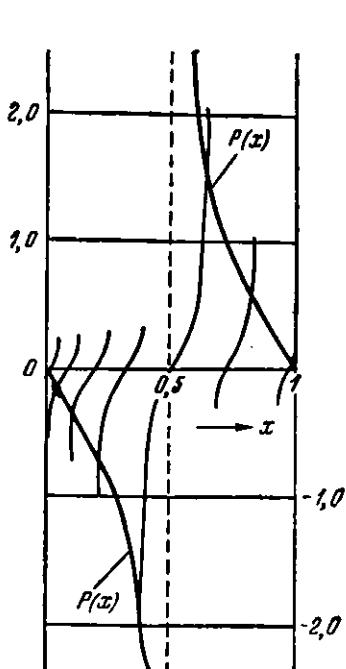


Рис. 11. К графическому решению уравнения (125)

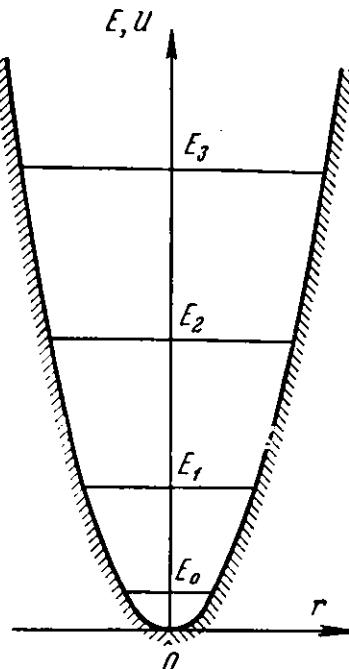


Рис. 12. Энергетический спектр квантового гармонического вибратора

мости от параметров потенциальной ямы: ее глубины, ширины, а также и массы частицы. Варьирование этих параметров позволяет изменять «силу» связи.

§ 6. ГАРМОНИЧЕСКИЙ ВИБРАТОР

Классический вибратор

Атомы в молекулах и кристаллах находятся в связанном состоянии. При смещениях атомов из положения равновесия на них действуют силы, стремящиеся вернуть их в это положение. При небольших смещениях r возвращающую силу F можно считать пропорциональной смещению

$$F(r) = -fr, \quad (I,127)$$

где f — коэффициент возвращающей силы. Потенциальная энергия квазиупругого вибратора

$$U = \frac{1}{2}fr^2 \quad (I,128)$$

изменяется по параболическому закону (рис. 12). Рассматриваемая задача является задачей о движении частицы в параболической потенциальной

яме. Классическая частица совершае в этом случае гармонические колебания

$$r = A \cos 2\pi v t, \quad (I,129)$$

где A — амплитуда, а v — частота колебаний,

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m}}. \quad (I,130)$$

Кинетическая и потенциальная энергии вибратора меняются по закону:

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} f A^2 \sin^2 2\pi v t, \\ U &= \frac{1}{2} fr^2 = \frac{1}{2} f A^2 \cos^2 2\pi v t. \end{aligned} \quad (I,131)$$

Средние значения этих энергий за период одного колебания равны друг другу $T = U$. Полная энергия вибратора

$$E = T + U = \frac{1}{2} f A^2 \quad (I,132)$$

пропорциональна квадрату амплитуды колебания, на значение которой не накладывается особых ограничений. Классический вибратор имеет непрерывный энергетический спектр.

Квантовый вибратор. Уравнение Эрмита

Уравнение Шредингера для гармонического вибратора имеет вид

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} \left(E - \frac{1}{2} f r^2 \right) \psi = 0. \quad (I,133)$$

Обозначим

$$\alpha = \frac{8\pi^2 m E}{\hbar^2}, \quad \beta = \frac{2\pi \sqrt{m f}}{\hbar} \quad (I,134)$$

и введем новую переменную

$$\xi = \sqrt{\beta} r. \quad (I,135)$$

Уравнение (133) примет вид

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + \left(\frac{\alpha}{\beta} - \xi^2 \right) \psi = 0. \quad (I,136)$$

Для больших смещений, когда $\frac{\alpha}{\beta}$ по сравнению с ξ^2 можно пренебречь, уравнение (136) упрощается

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} = \xi^2 \psi. \quad (I,137)$$

Ранее было рассмотрено более простое уравнение (45) с постоянным коэффициентом при волновой функции, решениями которого были экспоненциальные функции. По аналогии в качестве приближенного решения уравнения (137) возьмем функцию

$$\psi(\xi) = C e^{\pm \frac{\xi^2}{2}}, \quad (I,138)$$

где C — постоянный коэффициент. Вторая производная этой функции

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} = C (\xi^2 \pm 1) e^{\pm \frac{\xi^2}{2}} \quad (I,139)$$

удовлетворяет уравнению (137) в том случае, когда единицей по сравнению с ξ^2 можно пренебречь. Таким образом, (138) можно рассматривать как асимптотическое решение (137) для больших смещений. Попробуем улучшить это решение, заменив постоянный коэффициент C в (138) на некоторую функцию

$$\psi(\xi) = U(\xi) e^{-\frac{1}{2}\xi^2}. \quad (I,140)$$

Подстановка (140) в (136) показывает, что функция (140) является решением исходного уравнения (136), если $U(\xi)$ в свою очередь удовлетворяет следующему уравнению:

$$\frac{d^2U}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dU}{d\xi} + \left(\frac{\alpha}{\beta} - 1\right)U = 0. \quad (I,141)$$

Введем обозначение

$$\frac{\alpha}{\beta} - 1 = 2n, \quad (I,142)$$

с помощью которого уравнение (141) запишется в виде

$$U'' - 2\xi U' + 2nU = 0. \quad (I,143)$$

Уравнение (143) представляет собой уравнение Эрмита, решения которого возможны только при целочисленных значениях параметра n

$$n = 0, 1, 2, \dots \quad (I,144)$$

Так как в α входит энергия E , то формула (142) содержит условие квантования полной энергии колебаний. Подставляя в (142) значения α и β из (134) и значение частоты колебаний из (130), получим

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu. \quad (I,145)$$

Формула (145) показывает, что энергия квантового колебания меняется прерывно. Энергетический спектр — равномерный (рис. 12). Расстояния между соседними уровнями одинаковы и равны энергии отдельного кванта

$$\varepsilon = h\nu. \quad (I,146)$$

Формула (146) выражает содержание квантового постулата Планка. Новым в формуле (145) является половинное квантовое число, определяющее нулевую энергию колебаний

$$E_0 = \frac{1}{2}h\nu. \quad (I,147)$$

Эта энергия сохраняется и при абсолютном нуле температуры. Существование у колебаний «нулевой» энергии и соответствующей амплитуды остаточных «нулевых» колебаний является следствием принципа определенности. Если бы при абсолютном нуле температуры колебания колебаний прекратились, то оказалось бы возможным одновременное точное определение координаты ($x = 0$) и импульса ($p = 0$). Существование нулевой энергии в кристаллах, представляющих собой системы колебаний, подтверждается измерениями интенсивности рассеяния рентгеновых лучей в кристаллах при низких температурах, а также температурным ходом теплоемкости молекул и кристаллов, и в частности падением теплоемкости твердых тел до нуля при абсолютном нуле температуры.

Нормированные собственные функции для гармонического вибратора выражаются через полиномы Эрмита

$$\psi_n(\xi) = \left(\frac{1}{2^n n!} \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} \right)^{1/2} H_n(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}}. \quad (I,148)$$

Первые пять собственных функций вибратора показаны на рис. 13.

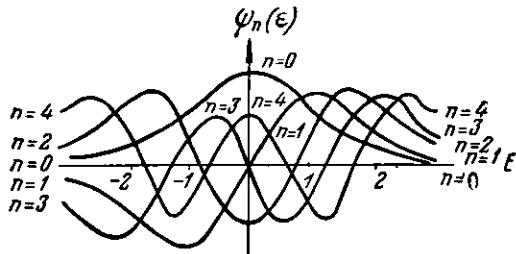


Рис. 13. Первые пять собственных функций вибратора

Найдем величину среднего смещения частицы из положения равновесия

$$\bar{x} = \frac{1}{\sqrt{\beta}} \int_{-\infty}^{+\infty} H_n(\xi) \xi H_n(\xi) e^{-\xi^2} d\xi. \quad (I,149)$$

Для полиномов Эрмита справедлива рекуррентная формула

$$\xi H_n(\xi) = n H_{n-1}(\xi) + \frac{1}{2} H_{n+1}(\xi).$$

При введении ее в (149) вследствие ортогональности волновых функций получим $\bar{x} = 0$. Этот результат вытекает из симметрии квадрата волновой функции относительно начала координат. Среднее значение квадрата смещения

$$\bar{x}^2 = \frac{1}{\beta} \frac{1}{2^n n!} \int_{-\infty}^{+\infty} H_n(\xi) \xi^2 H_n(\xi) e^{-\xi^2} d\xi. \quad (I,150)$$

С помощью рекуррентной формулы

$$\begin{aligned} \xi^2 H_n &= n \xi H_{n-1}(\xi) + \frac{1}{2} \xi H_{n+1}(\xi) = \\ &= n \left[(n-1) H_{n-2} + \frac{1}{2} H_n \right] + \frac{1}{2} \left[(n+1) H_n + \frac{1}{2} H_{n+2} \right] \end{aligned}$$

находим что в (150) останется лишь интеграл

$$\bar{x}^2 = \frac{\left(n + \frac{1}{2} \right)}{\beta 2^n n!} \int_{-\infty}^{+\infty} [H_n(\xi)]^2 e^{-\xi^2} d\xi = \frac{n + \frac{1}{2}}{\beta}. \quad (I,151)$$

Отсюда, пользуясь (134) и (145), получаем

$$E = f \bar{x}^2. \quad (I,152)$$

Это равенство соответствует формуле классической механики (132), согласно которой среднее от квадрата смещения $x^2 = \frac{1}{2} A^2$.

§ 7. ЧАСТИЦА В СФЕРИЧЕСКИ СИММЕТРИЧНОМ ПОЛЕ

Уравнение Шредингера в полярной системе

В ряде задач рассматриваются системы, в которых, подобно изотропному гармоническому осциллятору, потенциальная энергия зависит только от радиуса-вектора r $U = U(r)$. Потенциальное поле в таких системах обладает сферической симметрией. К числу указанных задач относится задача о рассеянии частиц сферически симметричными барьерами, а также задача о частицах в сферически симметричных потенциальных ямах. В теории атома фундаментальное значение имеет задача о движении электрона в сферически симметричном кулоновском поле ядра. Потенциальная энергия в этом случае изменяется по закону гиперболы

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r}, \text{ где } Z \text{ — заряд ядра.}$$

Решение этой задачи (гл. II, § 3) используется, в частности, в теории периодической системы элементов Д. И. Менделеева и в теории направленных связей. Сферическая симметрия поля позволяет выделить в волновой функции радиальный и угловые множители. Угловая часть волновой функции однозначно определяется симметрией поля и не зависит от вида потенциальной энергии $U(r)$. Решение задач для сферически симметричных систем упрощается при переходе от декартовой к полярной системе координат (r, θ, φ) (рис. 14), начало которой помещаем в центре системы.

Уравнение Шредингера в полярной системе координат имеет вид

$$\nabla_{r,\theta,\varphi}^2 \psi(r, \theta, \varphi) + k^2(r) \psi(r, \theta, \varphi) = 0, \quad (I,153)$$

где $k(r)$ выражено аналогично (46), но зависит от r

$$k(r) = \frac{2\pi}{\hbar} \sqrt{2\mu [E - U(r)]}. \quad (I,154)$$

Здесь μ — масса частицы. Оператор Лапласа в полярной системе, так же как и в декартовой ($\nabla_{x,y,z}^2 = \nabla_x^2 + \nabla_y^2 + \nabla_z^2$), представляет сумму трех лапласианов: одного радиального и двух угловых

$$\begin{aligned} \nabla_{r,\theta,\varphi}^2 &= \nabla_r^2 + \nabla_\theta^2 + \nabla_\varphi^2 = \\ &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \end{aligned} \quad (I,155)$$

Обратим внимание на различие областей изменений полярных координат

$$0 \leq r \leq \infty, \quad 0 \leq \theta \leq \pi, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi.$$

Сферические координаты θ, φ изменяются периодически.

Решения волнового уравнения (153) должны быть периодичны по отношению к координатам θ, φ с периодами соответственно π и 2π . Требова-

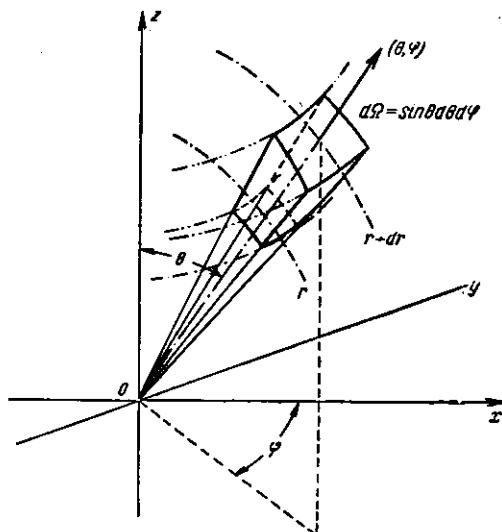


Рис. 14. Полярная система координат

ние периодичности функции в отношении какой-либо координаты равносильно заданию краевых условий. Поэтому вид волновой функции в зависимости от координат θ и φ однозначно определяется сферической симметрией поля.

Разделение переменных

В соответствии с общим методом решения рассматриваемых дифференциальных уравнений представим волновую функцию в виде произведения трех функций

$$\psi(r, \theta, \varphi) = NR(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi), \quad (I,156)$$

каждая из которых зависит только от одной переменной; N — нормирующий множитель. Подставляя (156) в (153), деля все уравнение на $R\Theta\Phi$ и перенося член, зависящий от φ , в правую часть, после умножения на $r^2\sin^2\theta$ получим

$$\begin{aligned} & r^2 \sin^2\theta \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) \frac{1}{R} + k^2(r) \right] + \\ & + \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial\Theta}{\partial\theta} \right) \frac{1}{\Theta} = - \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} \cdot \frac{1}{\Phi}. \end{aligned} \quad (I,157)$$

Левая часть (157) зависит только от r и Θ , а правая — только от φ . Это возможно, если каждая из частей уравнения равна постоянной величине, которую обозначим m^2 . Правая часть (157) приводит к уравнению для Φ

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = -m^2\Phi. \quad (I,158)$$

В левой части (157) также можно провести разделение переменных и представить ее в виде

$$r^2 \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) \frac{1}{R} + k^2(r) \right] = - \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial\Theta}{\partial\theta} \right) \frac{1}{\Theta} + \frac{m^2}{\sin^2\theta}.$$

Это равенство возможно, если каждая из его частей имеет постоянное значение, которое обозначим λ . Отсюда получаем уравнения для Θ и R :

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial\Theta}{\partial\theta} \right) + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right) \Theta = 0, \quad (I,159)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \left[k^2(r) - \frac{\lambda}{r^2} \right] R = 0. \quad (I,160)$$

Итак, уравнение (153) распалось на три уравнения (158—160), каждое из которых определяет одну из функций Φ , Θ и R . В эти уравнения вошли два постоянных параметра m и λ . Функция $k(r)$, определяющая вид потенциальной энергии и выражаяющая индивидуальность задачи, входит только в третье уравнение.

Условие нормировки в декартовой системе имеет вид

$$\int_0^\infty |\psi(x, y, z)|^2 d\tau = \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty |\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz = C,$$

где $d\tau$ — элемент объема. В полярной системе $d\tau = r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$, поэтому условие нормировки запишется в виде

$$\int_0^\infty |R(r)|^2 r^2 dr \int_0^\pi |\Theta(\theta)|^2 \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} |\Phi(\varphi)|^2 d\varphi = C.$$

Его можно представить, как три нормирующих условия

$$\begin{aligned} N_r^2 \int_0^\infty |R|^2 r^2 dr &= N_\theta^2 \int_0^\pi |\Theta|^2 \sin \theta d\theta = \\ &= N_\varphi^2 \int_0^{2\pi} |\Phi|^2 d\varphi = C^{1/2}. \end{aligned} \quad (I,161)$$

Сферическая часть волновой функции. Уравнение Лежандра. Сферические функции

Решением уравнения (158) являются экспоненциальные функции

$$\Phi_m(\varphi) = N_\varphi e^{im\varphi}.$$

Требование периодичности Φ_m с периодом 2π определяет возможные значения параметра m

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm \dots \quad (I,162)$$

Условие нормировки (161) при $C = 1$ дает $N_\varphi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$. Следовательно, нормированные функции $\Phi_m(\varphi)$ будут

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm \dots \quad (I,163)$$

Уравнение для $\Theta(\theta)$ преобразуем, вводя новую переменную

$$x = \cos \theta \quad (I,164)$$

с областью изменения $-1 \leq x \leq 1$.

Обозначим

$$y(x) = \Theta(0). \quad (I,165)$$

Функция $y(x)$ удовлетворяет присоединенному уравнению Лежандра

$$(1 - x^2)y'' - 2xy' + \left(\lambda - \frac{m^2}{1 - x^2}\right)y = 0, \quad (I,166)$$

которое в частном случае $m = 0$ переходит в уравнение Лежандра

$$(1 - x^2)y'' - 2xy' + \lambda y = 0. \quad (I,167)$$

Уравнение Лежандра разрешимо при строго определенных значениях параметра λ , а именно

$$\lambda = l(l+1), \text{ где } l = 0, 1, 2, \dots \quad (I,168)$$

Решением уравнения (167) являются полиномы Лежандра $P_l(x)$, где l — степень полинома

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l. \quad (I,169)$$

Решение уравнения (166) возможно только при значениях параметра λ , удовлетворяющих условию

$$\lambda = (k + |m|)(k + |m| + 1), \text{ где } k = 0, 1, 2, \dots \quad (I,170)$$

аналогичному (168). В (170) $|m|$ — модуль числа m , которое, так же как и k , является целым. Обозначая

$$k + |m| = l,$$

приводим (170) к виду (168). Так как k и l — положительные числа, то число m по модулю не может превосходить l , $|m| \leq l$. Условия разрешимости рассматриваемых уравнений определяют значения постоянных параметров λ и m

$$\left. \begin{array}{l} \lambda = l(l+1); \quad l = 0, 1, 2, \dots \\ m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l. \end{array} \right\} \quad (I,171)$$

Решением уравнения (166) являются присоединенные полиномы Лежандра

$$y(x) = P_l^{|m|}(x) = (1 - x^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} P_l(x), \quad (I,172)$$

где l — степень и $|m|$ — порядок полинома. Для полиномов Лежандра справедливы следующие соотношения:

$$\left. \begin{aligned} \int_{-1}^{+1} P_l^m(x) P_k^m(x) dx &= 0 \quad (k \neq l), \\ \int_{-1}^{+1} |P_l^m(x)|^2 dx &= \left(\frac{2}{2l+1}\right) \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \quad (k = l). \end{aligned} \right\} \quad (I,173)$$

Первое соотношение показывает ортогональность полиномов, а второе дает условие для нормировки. Пользуясь последним условием и переходя к функциям $\Theta(\theta)$, получим нормированные значения этих функций

$$\Theta_{lm}(\theta) = \sqrt{\left(\frac{2l+1}{2}\right) \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta). \quad (I,174)$$

Объединяя функции $\Phi(\varphi)$ и $\Theta(\theta)$, получим выражение для сферической части волновой функции

$$Y(\theta, \varphi) = N_{\theta, \varphi} \Theta(\theta) \Phi(\varphi). \quad (I,175)$$

Функции $Y(\theta, \varphi)$ называются сферическими функциями. В развернутой форме нормированные сферические функции можно записать в виде

$$Y(\theta, \varphi) = Y_{lm}(\theta, \varphi) = \sqrt{\left(\frac{2l+1}{4\pi}\right) \frac{(l+m)!}{(l-m)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi}, \quad (I,176)$$

где $P_l^{|m|}(\cos \theta)$ — присоединенный полином Лежандра, определяемый формулой (172), l и m — целые числа, определяемые соотношениями (171). Вводя (175) в (156), представим волновую функцию центральной системы в виде

$$\psi(r, \theta, \varphi) = N_r Y_{lm}(\theta, \varphi) R(r), \quad (I,177)$$

где сферическая часть волновой функции $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ однозначно определяется сферическими функциями.

Квантование момента импульса и его проекции

В классической механике для замкнутых систем момент количества движения (момент импульса) M , проекция этого момента M_z , так же как и полная энергия E , являются интегралами движения и сохраняют постоянное значение. В квантовой механике момент импульса и его проекция квантуются подобно энергии системы. Моменту импульса и его проекции соответствуют операторы \hat{M} и \hat{M}_z , выражения которых получаются из соответствующих формул классической механики путем замены импульсов p_k на операторы \hat{p}_k по формуле (5). Применение этого правила приводит к следующим выражениям для момента импульса и его проекции:

$$\hat{M}^2 = -\frac{\hbar^2}{4r^2} \nabla_{\theta, \varphi}^2; \quad \hat{M}_z = -i \frac{\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (I,178)$$

Действием указанных операторов на волновую функцию получаем уравнения для момента импульса и его проекции

$$\hat{M}^2 \psi = M^2 \psi; \quad \hat{M}_z \psi = M_z \psi, \quad (I,179)$$

аналогичные уравнению Шредингера $\hat{H}\psi = E\psi$. Условия разрешимости уравнений (179) те же, что и для сферических функций (171). В самом деле,

для проекции момента импульса, пользуясь выражением оператора (178) и выражением волновой функции (156), найдем

$$\hat{M}_z \psi(r, \theta, \varphi) = -i \frac{\hbar}{2\pi} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} = -i \frac{\hbar}{2\pi} R \Theta \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi}. \quad (I,180)$$

Значение последней производной $i\hbar\Phi$ получим дифференцированием (163). Подставляя это значение в (180), найдем

$$\hat{M}_z \psi = \frac{\hbar}{2\pi} m \psi = M_z \psi,$$

откуда для проекции момента импульса находим

$$M_z = \frac{\hbar}{2\pi} m; \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l. \quad (I,181)$$

Проекция момента импульса может принимать целочисленные значения $\frac{\hbar}{2\pi}$. Формула (181) выражает условие пространственного оркантования, подтверждаемого опытами по рассеянию атомных пучков в неоднородном магнитном поле (Штерн — Герлях). Пользуясь выражением оператора (178) и производя аналогичные вычисления, найдем возможные значения момента импульса

$$M_l^2 = \frac{\hbar^2}{4\pi^2} l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (I,182)$$

Уравнение для радиальной части

Уравнение (160) в раскрытой форме имеет вид

$$R'' + \frac{2}{r} R' + \left[k^2(r) - \frac{\lambda}{r^2} \right] R = 0. \quad (I,183)$$

Это уравнение упрощается с помощью подстановки

$$R(r) = \frac{\rho(r)}{r}. \quad (I,184)$$

Вводя значения $k(r)$ и λ из (154) и (171), получим

$$-\frac{\hbar}{8\pi^2\mu} \rho'' + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{8\pi^2\mu r^2} \rho + U(r) \rho = E\rho. \quad (I,185)$$

Относительно вида кривой $U(r)$ сделаем следующие предположения. Пусть $U(r)$ вблизи центра системы возрастает не быстрее, чем

$$U(r) = \frac{b}{r^\beta}, \quad \text{где } \beta < 2 \quad (b = \text{const}); \quad (I,186)$$

на большом расстоянии от центра пусть $U(r)$ стремится к постоянному значению, которое примем равным нулю

$$U(r) = c = 0. \quad (I,187)$$

Условиям (186) и (187) удовлетворяет, в частности, энергия кулоновского взаимодействия точечных зарядов $\pm \frac{z_1 z_2 e^2}{r}$. Для одноименных зарядов потенциальная энергия имеет вид сферически симметричного гиперболического барьера (рис. 15, а) (задача о рассеянии положительно заряженных частиц — протонов, α -частиц и т. д. — ядрами), для разноименных зарядов — сферически симметричной потенциальной ямы (рис. 15, б) (задача о водородоподобном атоме и задача о рассеянии электронов ядрами).

Рассмотрим сначала решения уравнений (185) и (183) для двух предельных областей: I — вблизи центра системы ($r \rightarrow 0$) и II — на большом расстоянии от центра ($r \rightarrow \infty$), а затем произведем сшивание этих решений.

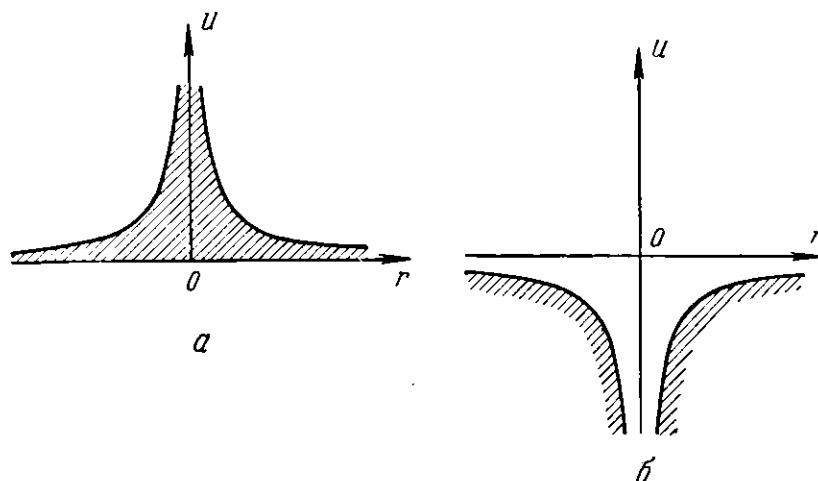


Рис. 15. Сферически симметричные потенциальные: *a* — барьер, *b* — яма

I. Решение при $r \rightarrow 0$. Разложим $\rho(r)$ в степенной ряд по r и ограничимся первым членом

$$\rho(r) = Ar^\gamma \quad (A = \text{const}), \quad (I,188)$$

где γ — показатель степени низшего члена разложения. Подставив (188) и (186) в уравнение (185), получим

$$[\gamma(\gamma - 1) - l(l+1)]r^{\gamma-2} + br^{\gamma-\beta} + \Delta = 0, \quad (I,189)$$

где Δ — члены высшего порядка. Так как мы положили $\beta < 2$, то низшим членом в (189) будет первый член. Отбрасывая все члены высшего порядка, получим уравнение

$$\gamma(\gamma - 1) = l(l+1), \quad (I,190)$$

определяющее значения γ , при которых функция (188) является решением (185). Уравнение (190) имеет два корня:

$$\gamma_1 = l + 1 \quad \text{и} \quad \gamma_2 = -l. \quad (I,191)$$

Найденные значения γ определяют два частных решения уравнения (185). Переходя к радиальной функции, напишем общее решение вблизи центра системы в виде

$$R_1(r) = A_1 r^l + B_1 r^{-(l+1)} = A_1 r^l, \quad (I,192)$$

где A_1 и B_1 — постоянные. Второй член в (192) расходится при малых r , поэтому полагаем

$$B_1 = 0.$$

II. Решение при $r \rightarrow \infty$. При $r \rightarrow \infty$ уравнение (185) упрощается и превращается в уравнение

$$\rho''(r) + k^2 \rho = 0 \quad (I,193)$$

с постоянным значением k

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} \sqrt{2\mu E}, \quad (I,194)$$

аналогичное уравнению (45). Как и при решении последнего уравнения, следует различать два случая: 1) $E > 0$ и 2) $E < 0$.

1) $E > 0$. Решение уравнения (193) аналогично (48). Радиальная функция представляет суперпозицию двух бегущих сферических волн: сходящейся и расходящейся

$$R_2(r) = A_2 \frac{e^{-ikr}}{r} + B_2 \frac{e^{ikr}}{r}. \quad (I,195)$$

2) $E < 0$. В этом случае k мнимое. Обозначим

$$k' = ik = \frac{2\pi i}{\hbar} \sqrt{2\mu E}, \quad (I,196)$$

где k' — действительное. Общее решение уравнения (193) аналогично решению для ψ_2 в (72) и изображается суммой двух экспоненциальных функций. Решение для радиальной функции имеет вид

$$R_2(r) = A'_2 \frac{e^{-k'r}}{r} + B'_2 \frac{e^{k'r}}{r} = A'_2 \frac{e^{-k'r}}{r}. \quad (I,197)$$

Второй член в (197) расходится при больших r , поэтому полагаем

$$B'_2 = 0.$$

Волновая функция непрерывна во всей области изменения r от 0 до ∞ . Решения $R_1(r)$ и $R_2(r)$ при промежуточных значениях r должны переходить друг в друга. Условия непрерывности волновой функции и ее производной записутся в виде

$$R_1 \xrightarrow{r} R_2, \quad R'_1 \xrightarrow{r} R'_2. \quad (I,198)$$

Эти условия, а также требование нормировки дают три уравнения для коэффициентов асимптотических решений. В случае $E > 0$, отвечающем низкому барьеру или слабой связи, указанные уравнения позволяют определить три неизвестные амплитуды A_1, A_2, B_2 . На решения этих уравнений не накладываются дополнительные ограничения. Спектр частицы — непрерывный.

В случае $E < 0$, отвечающем сильной связи, положение существенно меняется, так как имеется дополнительное условие $B'_2 = 0$. Соотношения непрерывности (198) превращаются в систему двух однородных уравнений вида

$$a_1 A_1 + b_1 A'_2 = 0; \quad a_2 A_1 + b_2 A'_2 = 0. \quad (I,199)$$

Уравнения (199) совместны, если равен нулю детерминант из коэффициентов уравнений

$$\begin{vmatrix} a_1 & b_1 \\ a_2 & b_2 \end{vmatrix} = 0. \quad (I,200)$$

Так как коэффициенты b_1 и b_2 зависят от k' , то есть от энергии частицы, то (200) представляет собой уравнение для энергии E и содержит условия квантования. Энергия частицы в сферически симметричной яме квантуется так же, как и в случае параболической ямы или потенциального ящика.

§ 8. ЧАСТИЦА В ПЕРИОДИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Частица в периодическом поле. Слабая и сильная связь

Устойчивому состоянию твердого тела в большинстве случаев отвечает кристаллическое состояние, характеризующееся правильным, периодическим расположением атомов. Любое периодическое поле представляет последовательный ряд одинаковых потенциальных ям и барьеров (рис. 16). Рассмотрение движения частиц в периодическом поле составляет одну из важ-

ных задач квантовой механики в приложении последней к твердому телу. Основные особенности этой задачи можно понять на основании результатов, полученных при рассмотрении прохождения частицы через отдельные потенциальные ямы и барьеры. Для периодического поля, так же как и для одной ямы, следует различать два крайних случая — сильной и слабой связи.

При сильной связи энергия частицы значительно меньше высоты барьеров. Частицы захватываются ямами и их волновые функции представляют собой стоячие волны, ограниченные размерами отдельных ям. Энергия частиц является квантованной и энергетический спектр дискретным. При малых энергиях частиц барьеры, разделяющие ямы, практически непроницаемы. Частицы, находящиеся в соседних ямах, не взаимодействуют друг с другом, их энергетические уровни одинаковы и всю систему частиц следует рассматривать как вырожденную.

При слабой связи энергия частиц превышает высоту барьеров. Частицы свободно проходят над барьерами, испытывая периодические изменения скорости. Волновые функции частиц представляют бегущие волны, амplitуды которых являются периодическими функциями с периодичностью поля.

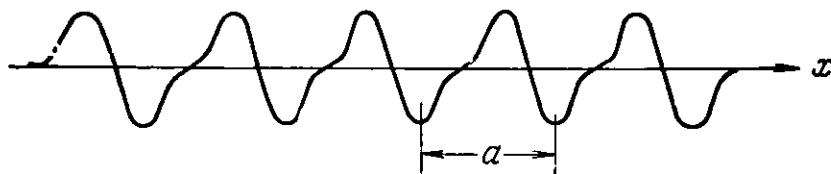


Рис. 16. Периодическое потенциальное поле

Энергетический спектр частиц в пределе непрерывный. Усиление связи приводит к усилению периодических возмущений движения каждой из частиц и вызывает появление разрывов в энергетическом спектре и разделение его на отдельные полосы. Дальнейшее усиление связи приводит к захвату частиц и вырождению энергетических полос в линейчатые уровни. Переходный случай можно рассматривать с точки зрения прозрачности барьеров. При сильной связи, как было отмечено выше, барьеры непрозрачны. Увеличение энергии частицы и приближение к гребню барьера сопровождается увеличением прозрачности барьера. Частицы начинают проникать в соседние ямы, что приводит к снятию вырождения и расщеплению энергетических уровней.

Решение задачи о движении частицы в периодическом поле позволяет получить полный энергетический спектр частицы с переходом от сильной связи к слабой. Этот спектр позволяет описать единым образом поведение различных электронов атомов кристалла. Случаю сильной связи отвечают связанные электроны атомных остовов, а случаю слабой связи — валентные электроны, включая свободные электроны в металлах. В рамках изложенной картины описывается также колебательное движение атомных ядер в кристаллах, отвечающее случаю сильной связи.

Частица в синусоидальном поле. Уравнение Матье

Пусть частица движется вдоль оси x в произвольном периодическом поле с длиной периода a (рис. 16). Потенциальную энергию частицы разложим в ряд Фурье

$$U(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} U_n \cos 2\pi n \frac{x}{a}. \quad (I,201)$$

Возьмем один из членов ряда и рассмотрим движение частицы в синусоидальном поле. За начало отсчета выберем один из минимумов синусоиды. Потенциальная энергия такого поля запишется в виде

$$U(x) = U_0 - U_0 \cos 2\pi \frac{x}{a}. \quad (1.202)$$

Вводя это значение $U(x)$ в уравнение Шредингера (19), получим

$$\psi''(x) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U_0 + U_0 \cos 2\pi \frac{x}{a}) \psi(x) = 0. \quad (1.203)$$

Введем новую переменную

$$\xi = 2\pi \frac{x}{a} \quad (1.204)$$

и обозначим

$$\eta = \frac{8a^2 m (E - U_0)}{h^2}, \quad \gamma = \frac{8a^2 m U_0}{h^2}. \quad (1.205)$$

Тогда уравнение (203) запишется в виде

$$\psi''(\xi) + (\eta + \gamma \cos \xi) \psi(\xi) = 0. \quad (1.206)$$

Уравнение (206) — уравнение Матье. Как показал Флоке, общее решение этого уравнения имеет вид

$$\psi(\xi) = A \Phi(\xi) e^{ik\xi} + B \Phi(-\xi) e^{-ik\xi}. \quad (1.207)$$

Здесь A и B — постоянные, $\Phi(\xi)$ — периодическая функция ξ с периодом 2π , k — величина, зависящая от параметров уравнения η и γ . Решение (207) аналогично решению (48) для свободной частицы. Различие связано с функцией $\Phi(\xi)$, которую можно рассматривать как переменную амплитуду, изменяющуюся в соответствии с периодичностью поля. Решение (207) представляет суперпозицию двух бегущих волн или сумму двух экспоненциальных функций в зависимости от того, является k действительным или мнимым. Экспоненциальные решения приводят к бесконечно большим значениям волновой функции и поэтому в дальнейшем будем рассматривать только периодические решения, то есть решения при действительном значении k . Периодические решения существуют не при любых значениях η и γ . Данное значение η возможно при определенном значении γ . Каждому значению k на плоскости (η, γ) соответствует определенная кривая (рис. 17). При малом $\gamma \rightarrow 0$ уравнение (206) переходит в уравнение свободной частицы. Его решением являются синусоидальные волны типа (47). Волновое число определяется соотношением

$$k = \sqrt{\eta}, \quad (1.208)$$

устанавливающим параболическую зависимость от энергии. При $\gamma = 0$ энергия E и параметр η изменяются непрерывно. Этому соответствует непре-

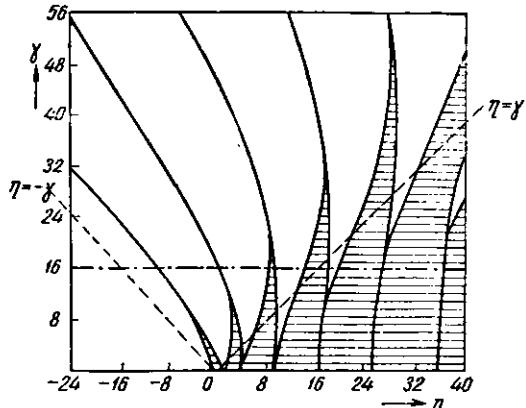


Рис. 17. Области периодических и апериодических решений уравнения (206)

рывное изменение k от 0 до ∞ . Линии $\gamma = \gamma(\eta)$, отвечающие $k = \text{const}$, берут начало на оси абсцисс и при увеличении γ сливаются с кривыми, отвечающими целочисленным значениям $k = 0, 1, 2, 3, \dots, n, \dots$. Заштрихованные области на рис. 17 отвечают действительным k , а незаштрихованные—мнимым k . Область диаграммы левее прямой $\eta = -\gamma$ соответствует энергиям E , меньшим минимумов потенциальных ям, и нас не интересует. Область диаграммы, заключенная между прямыми $\eta = -\gamma$ и $\eta = +\gamma$, соответствует значениям энергии частицы $0 \leq E \leq 2U_0$, лежащим в пределах потенциальной ямы, и описывает сильную связь. Правее линии $\eta = +\gamma$ лежит область, описывающая слабую связь.

Вблизи дна ямы потенциальную энергию можно разложить в ряд и при малом ξ аппроксимировать параболой $U(\xi) = U_0 - U_0 \cos \xi \approx \frac{1}{2} U_0 \xi^2$. При достаточной глубине ямы последовательность энергетических уровней соответствует уровням квантованного вибратора $E_n = \hbar v (n + \frac{1}{2})$. Вблизи вершин барьера уровня расширяются еще больше, но все же остаются

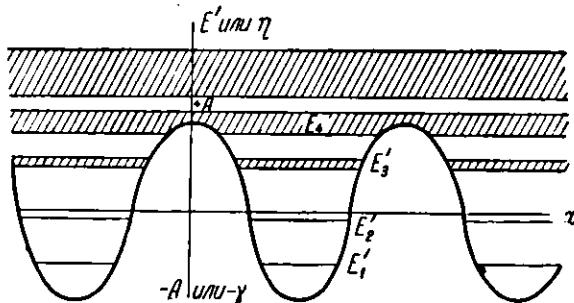


Рис. 18. Возможные значения энергии частицы в периодическом поле

еще разделенными запрещенными областями. В периодическом поле движение возможно не при всех значениях энергии частицы, даже в тех случаях, когда энергия частицы превышает высоту барьера. Возможные значения энергии частицы показаны на рис. 18 заштрихованными полосами, сужающимися в линии при углублении в яму.

Найдем зависимость между волновым числом k и параметром η (энергией частицы). При малом $\gamma \ll 1$, как показывает (208), эта зависимость выражается параболой (рис. 19, а), разрезанной на отдельные части вертикальными ординатами, отвечающими целочисленным значениям k . При большей высоте барьера, например при $\gamma = 16$, как видно из рис. 17, энергетические разрывы становятся больше (рис. 19, б). Из первого соотношения (205)

$$E = U_0 + \frac{\hbar^2}{8m} \frac{\eta}{a^2}. \quad (I,209)$$

При малом γ , пользуясь (208), получим

$$E \cong U_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{k}{2a} \right)^2 = U_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n}{2a} \right)^2. \quad (I,210)$$

Сравнивая (210) с (52) и (50), находим

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{k}{2a}. \quad (I,211)$$

Энергетические разрывы отвечают целочисленным k . Условие разрывов записывается в виде

$$n\lambda = 2a. \quad (I,212)$$

Формула (212) представляет собой условие дифракционных максимумов для одномерной решетки при движении волны вдоль решетки. Возникновение энергетических разрывов объясняется дифракцией частиц в периодической структуре. Для трехмерной решетки (212) обобщается в формулу

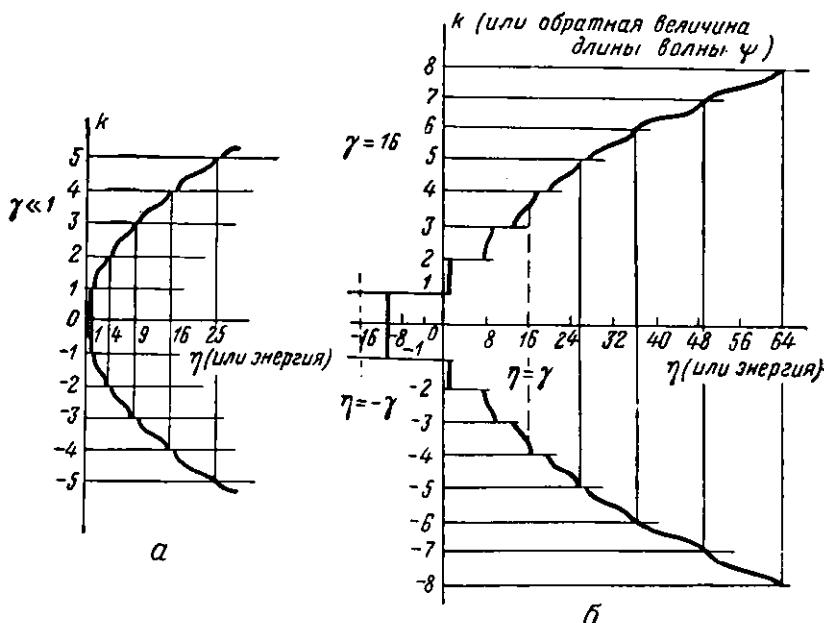


Рис. 19. Зависимость η от γ для a — слабой и b — сильной связи

Вульфа — Брэгга. Величина энергетических разрывов тем больше, чем большее рассеивающая способность плоскостей решетки и определяется хорошо известным в структурном анализе структурным множителем.

Частица в одномерном периодическом поле. Уравнение Хилла

Для периодического поля произвольной формы с потенциалом $U(\xi)$ и периодом 2π уравнение Матье (206) обобщается в уравнение Хилла

$$\psi''(\xi) + [\eta + \gamma U(\xi)] \psi(\xi) = 0. \quad (I, 213)$$

Общее решение уравнения (213) такое же, как и уравнения (206), и определяется формулой (207). Решение уравнения Хилла также можно представить в графической форме. Пусть U_m и U_m соответственно наибольшее и наименьшее значения потенциала. На плоскости (γ, η) (рис. 20) проведем прямые $\eta = \gamma U_m$ и $\eta = \gamma U_m$, которые рассекут положительную полуплоскость на три области. Область III соответствует слабой связи, а область II — сильной связи. Область I не реализуется, так как соответствует частицам с энергиями, меньшими потенциальных минимумов. На рис. 21 показаны области действитель-

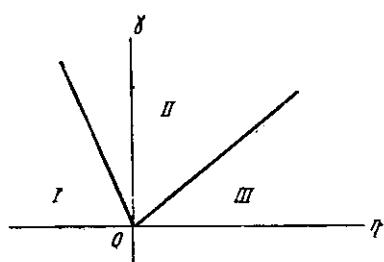


Рис. 20. Различные области решения уравнения Хилла

ного (заштрихованы) и мнимого k для периодического поля, составленного из прямоугольных барьеров и ям шириной $\frac{1}{2}a$. Общий характер диаграмм-

мы в этом случае такой же, как и для диаграммы синусоидального поля.

Учет трансляционной симметрии поля

Общее выражение волновой функции частицы в периодическом поле вида

$$\psi(\vec{r}) = u_k(r) e^{ik\vec{r}}, \quad (I,214)$$

полученное Блохом, где \vec{k} — волновой вектор, $u(r)$ — периодическая функция с периодичностью поля

$$u(\vec{r} + \vec{a}) = u(\vec{r}) \quad (I,215)$$

вытекает из основной осо-

Рис. 21. Области периодических и апериодических решений уравнения Хилла для квадратных барьера-

бенности периодического поля — его трансляционной симметрии (гл. V, § 4). В формуле (215) a есть вектор трансляционного переноса. Для трехмерного периодического поля

$$\vec{a} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3, \quad (I,216)$$

где n_1, n_2, n_3 — целые числа, $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ — три некомпланарных основных периода, параллельные целочисленные переносы которых образуют трехмерную решетку. Операция параллельного переноса на величину вектора решетки

$$\vec{r} \rightarrow \vec{r} + \vec{a}$$

является инвариантным преобразованием, так как переводит систему в состояние, совпадающее с исходным. Следовательно, волновые функции $\psi(\vec{r})$ и $\psi(\vec{r} + \vec{a})$ должны быть одинаковы с точностью до постоянного множителя

$$\psi(\vec{r} + \vec{a}) = C\psi(\vec{r}), \quad (I,217)$$

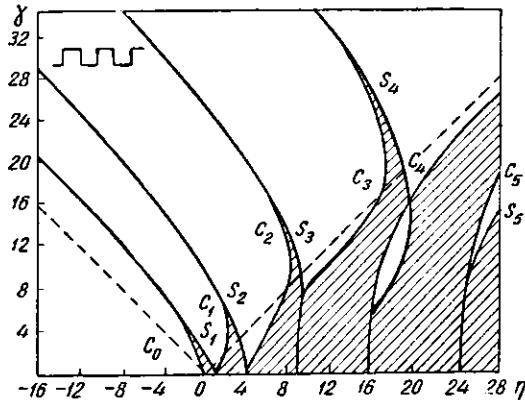
модуль которого равен единице:

$$|C| = 1. \quad (I,218)$$

Несоблюдение условия (218) привело бы к неограниченному нарастанию или убыванию волновой функции при многократном повторении операции параллельного переноса.

Ввиду независимости трансляций вдоль разных осей координат достаточно рассмотреть операцию параллельного переноса вдоль одной из осей. Возьмем одномерную цепочку, состоящую из N узлов. Для исключения краевых условий замкнем цепочку в кольцо общей длины $L = Na$. Повторим операцию элементарного переноса N раз, что приведет нас к начальному узлу. Пользуясь уравнением симметрического преобразования (217), выразим указанные преобразования в аналитической форме

$$\psi(x + Na) = C^N \psi(x) = \psi(x). \quad (I,219)$$



Отсюда получаем уравнение для модуля волновой функции

$$C^N = 1, \quad (I.220)$$

решениями которого являются корни из единицы. Уравнение (220) имеет N решений

$$C_n = e^{\frac{2\pi i n}{N}}, \quad n = 1, 2, \dots, N. \quad (I.221)$$

Функция ψ должна удовлетворять условиям (219) и (221) при любых значениях x . Это возможно в случае, если

$$\psi(x) = u_k(x) e^{\frac{2\pi i n x}{N a}}, \quad (I.222)$$

где $u_k(x)$ — периодическая функция x с периодом a . Обозначим

$$k = \frac{2\pi n}{N a}, \quad (I.223)$$

тогда (222) запишем в виде

$$\psi(x) = u_k(x) e^{ikx},$$

что совпадает с (214).

Действие внешнего поля. Эффективная масса частицы

Пусть на частицу, находящуюся в периодическом поле, действует внешнее поле. Если F — сила, действующая на частицу, то элементарная работа поля

$$dE = F v dt, \quad (I.224)$$

где v — групповая скорость частицы, определяемая формулой (55). Пользуясь значением ω из (21) и формулой (55), найдем групповую скорость частицы

$$v = \frac{2\pi}{h} \frac{dE}{dk}. \quad (I.225)$$

Отсюда

$$dE = \frac{h}{2\pi} v dk. \quad (I.226)$$

Сравнивая (224) и (226), получим

$$\frac{dk}{dt} = \frac{2\pi}{h} F. \quad (I.227)$$

Дифференцируя обе части (225) по t , получим

$$\frac{dv}{dt} = \frac{2\pi}{h} \frac{d^2 E}{dk^2} \frac{dk}{dt} = \frac{d^2 E}{dk^2} \cdot \frac{4\pi^2}{h^2} F. \quad (I.228)$$

Эта формула устанавливает связь между ускорением и действующей силой и выражает второй закон Ньютона. Для свободной частицы этот закон имеет вид

$$\frac{dv}{dt} = \frac{F}{m}. \quad (I.229)$$

Сравнение (228) и (229) показывает, что частица в периодическом поле ускоряется внешней силой так, как будто она обладает массой

$$m^* = \frac{h^2/4\pi^2}{d^2 E/dk^2}. \quad (I.230)$$

Величина m^* называется эффективной массой. Для свободной частицы (см. (52)) зависимость E от k выражается параболой $E = \frac{k^2}{8\pi^2 m} k^2$, и нетрудно видеть, что в этом случае $m^* = m$.

На рис. 22 показана кривая $E = E(k)$ для частицы в периодическом поле. Эффективная масса определяется отклонением кривизны этой кривой от кривизны параболы.

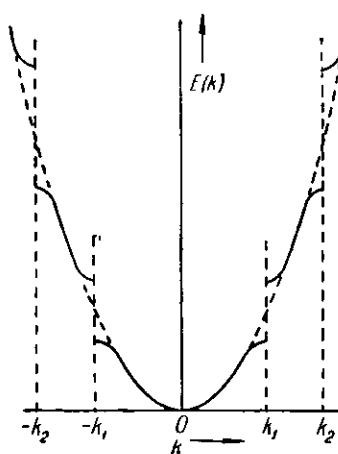


Рис. 22. Зависимость энергии от импульса частицы в периодическом поле

В середине разрешенных зон кривизны обеих кривых совпадают. Вблизи дна и верхнего края зоны, там, где происходят энергетические разрывы вследствие селективного отражения частиц, радиус кривизны изменяется. Эффективная масса частицы в этих случаях значительно изменяется. Знак радиуса кривизны для состояний вблизи дна зоны такой же, как и для свободной частицы (положительный). Для состояния вблизи верхнего края зоны знак кривизны отрицательный. Это значит, что эффективная масса в этом случае отрицательна. Заряженные частицы с отрицательной эффективной массой в электромагнитных полях двигаются как частицы с зарядами противоположного знака. Электроны в кристаллах, занимающие верхние энергетические уровни зон, двигаются как положительно заряженные частицы.

Этот квантовомеханический вывод

объясняет положительное значение постоянной Холла в некоторых металлах и полупроводниках. По абсолютной величине отношение m^*/m для электронов в металлах может быть больше и меньше единицы. Для палладия, например, $m^*/m = 43$.

Задачи

- Найти связь между фазовой и групповой скоростью волн де Броиля. Указание. воспользоваться релятивистскими выражениями для полной энергии и импульса частицы.
- Найти групповую скорость волн де Броиля для группы волн общего вида.
- Найти энергию и момент импульса жесткого ротора (двуатомной молекулы).

ГЛАВА II

СТРОЕНИЕ АТОМОВ И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

§ 1. АТОМНОЕ ЯДРО

Ядерная модель атома. Элементарные частицы

Опыты с рассеянием атомами α -частиц, электронов и рентгеновых лучей показывают, что атомы состоят из положительно заряженного ядра, окруженного легкой электронной атмосферой. Ядро состоит из тяжелых по сравнению с электроном частиц — нуклонов: протонов и нейтронов. Некоторые характеристики элементарных частиц, образующих атомы, приведены в табл. 1.

Таблица I
Характеристики элементарных частиц

Частица	Масса, г	Заряд e , эл.-ч. ед.	Момент	
			механический, $\frac{\hbar}{2\pi}$	магнитный
Электрон	$9,108 \cdot 10^{-28}$	$4,803 \cdot 10^{-10}$	$\frac{1}{2}$	$-1,00116 M_B$
Протон	$1,672 \cdot 10^{-24}$	$4,803 \cdot 10^{-10}$	$\frac{1}{2}$	$2,785 M_{ad}$
Нейтрон	$1,675 \cdot 10^{-24}$	0	$\frac{1}{2}$	$-1,935 M_{ad}$

Собственные механические моменты электрона и нуклонов P , называемые спиновыми моментами, одинаковы. Спиновое квантовое число у этих частиц $s = \frac{1}{2}$. Спин электрона хорошо описывается квантовой релятивистской теорией, из которой следует, что собственный магнитный момент электрона равен магнетону Бора

$$M_B = \frac{he}{4\pi\mu c} = 0,927 \cdot 10^{-20} \text{ эрг} \cdot \text{экс} \text{тес}^{-1}, \quad (II,1)$$

где e и μ — заряд и масса электрона, $h = 6,625 \cdot 10^{-27}$ эрг · сек — квантовая постоянная, c — скорость света. Небольшое отклонение магнитного момента электрона от единицы $M_s = 1,001 M_B$ связано с недавно открытым эффектом

взаимодействия электрона с вакуумом. Гиromагнитное отношение для спина электрона

$$\frac{M_s}{P_s} = 1,001 \frac{e}{\mu c}. \quad (\text{II},2)$$

Магнитные моменты нуклонов значительно меньше, чем электрона, и выражаются в ядерных магнетонах:

$$M_{\text{яд}} = \frac{he}{4\pi m_p c} = 0,505 \cdot 10^{-23} \text{ эрг}\cdot\text{гаусс}^{-1}, \quad (\text{II},3)$$

где m_p — масса протона. Формула (3), представляющая экстраполяцию для случая тяжелых частиц формулы (2), выведенной для электрона, хуже описывает свойства нуклонов. Измерения магнитных моментов протона и нейтрона дают коэффициенты, значительно отличающиеся от единицы.

Строение атомного ядра

Строение и свойства атомных ядер, за исключением нескольких случаев ядер-изомеров, однозначно определяются составом ядра, то есть числом протонов Z и нейтронов N . Число протонов определяет заряд ядра и порядковый номер соответствующего атома. Масса ядра, с точностью до упаковочного множителя, мало отличающегося от единицы, равна сумме масс протонов и нейтронов. Так как массы протона и нейтрона близки друг к другу, то приближенно массу ядра можно выражать массовым числом A

$$A = Z + N. \quad (\text{II},4)$$

Нуклоны в ядрах соединены прочными ядерными силами, действующими на очень малых расстояниях $\sim 10^{-13}$ см. Энергия связи, приходящаяся на 1 нуклон в ядре, в среднем равна 10^7 эВ, что в несколько миллионов раз пре-восходит энергию сил сцепления между атомами (энергию химической связи). Линейные размеры ядер малы, порядка 10^{-12} — 10^{-13} см; они возрастают пропорционально числу нуклонов. Плотность ядерного вещества очень велика и приблизительно постоянна у разных ядер. Ядра можно рассматривать как мельчайшие капельки ядерной жидкости*.

Устойчивые ядра образуются только при определенных соотношениях числа протонов и нейтронов. Стабильность ядер с увеличением заряда ядра вначале несколько увеличивается, а затем начиная с $Z > 40$ падает вследствие электростатического расталкивания протонов. На рис. 23 изображена протонно-нейтронная диаграмма, на которой отмечены стабильные ядра для легких и тяжелых элементов. Диаграмма показывает, что устойчивые ядра образуют узкую дорожку, которая для легких ядер совпадает биссектрисой координатного угла ($N = Z$), а для средних и тяжелых ядер несколько от нее отклоняется в сторону избытка нейтронов ($N > Z$). Отсюда следует монотонная зависимость между массой и зарядом ядра

$$A \approx 2 \div 2,5Z. \quad (\text{II},5)$$

Эта зависимость неявно была использована Д. И. Менделеевым и позволила открыть периодичность химических и физических свойств элементов.

Общее число стабильных ядер — около 300, радиоактивных ядер — около 500. Таким образом, в химии атомных ядер известно около 800 различных сложных ядер. Этим, по-видимому, в основном исчерпывается возможное число ядер. Ядра с порядковыми номерами $Z > 100$ вследствие большого

* О капельной модели атомного ядра см., например, Я. И. Френкель. Принципы теории атомного ядра. Изд-во АН СССР, М.—Л., 1950.

заряда ядра и электростатического расталкивания протонов чрезвычайно неустойчивы и распадаются либо путем деления, либо путем последова-

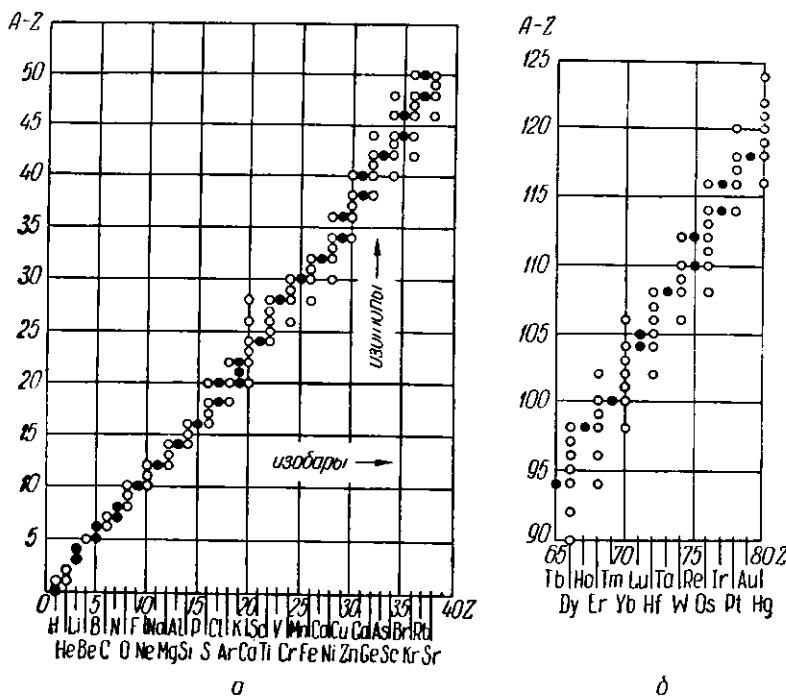


Рис. 23. Стабильные изотопы *a* — легких и *b* — тяжелых элементов (соотношение между числом протонов и нейтронов в атомных ядрах)

тельных радиоактивных превращений. Теория атомного ядра позволяет понять причину ограниченности числа элементов в таблице Менделеева.

Изотопы и различия физических свойств веществ с различным изотопным составом

На диаграмме рис. 23 можно выделить ядра-изобары ($A = \text{const}$) и ядра-изотопы ($Z = \text{const}$). Изобары образуют атомы с различным числом электронов, то есть атомы различных элементов. Изотопы образуют атомы с одинаковым числом электронов, обладающие одинаковыми химическими и очень близкими физическими свойствами. Моноизотопных элементов известно 24 (бериллий, фтор, натрий, алюминий и др.), остальные элементы представляют собой смеси изотопов (у олова, например, имеется 11 изотопов). Атомные веса таких элементов значительно отличаются от целого числа и определяются естественным процентным составом изотопных смесей.

Различия свойств веществ с разным изотопным составом обусловлены различием масс атомов изотопов. Последнее сказывается на диффузионной подвижности атомов изотопов и на частотах колебаний связанных атомов изотопов, что приводит к различию нулевой энергии $\frac{1}{2}h\nu$. Наиболее сильно изотопные эффекты выражены у самого легкого атома — атома водорода. Известно три изотопа водорода: протий, дейтерий и тритий с отношением масс $1 : 2 : 3$. В табл. 2 сопоставлены некоторые свойства легкой и тяжелой воды.

Таблица 2

Некоторые свойства легкой (H_2O) и тяжелой (D_2O) воды

Формула воды	T. пл., °C	T. кип. при 1 атм., °C	Плотность льда при плавлении, г/см³	Теплоемкость при 25°C, кал/моль	Вязкость при 25°C, стпаз
H_2O	0	100	0,9176	18,00	0,891
D_2O	3,82	101,42	1,0148	20,1	1,099

Замена легкого водорода на дейтерий приводит к заметному смещению точек кипения и плавления, изменению плотности, теплоемкости и т. д.

В кристаллах гидридов металлов изотопное замещение водорода на дейтерий приводит к уменьшению частоты колебаний атома дейтерия и уменьшению нулевой энергии $\frac{1}{2}hv$ (гл. III, § 4, стр. 101). Это соответствует более низкой эффективной температуре дейтерида по сравнению с гидридом и приводит к уменьшению межатомных расстояний. Указанный эффект, имеющий квантовое происхождение, подтверждается рентгенографическими измерениями. В кубических дейтеридах урана (UD_3), натрия (NaD) и лития (LiD) размеры элементарных ячеек на 0,01—0,02 Å меньше, чем у соответствующих гидридов: расхождение составляет несколько десятых процента. Аналогичный эффект, но меньшего порядка, имеет место и для более тяжелых изотопов. Так, параметр решетки Li^7F на 0,0008 Å меньше, чем Li^6F ; расхождение составляет 0,02%.

В молекулярных кристаллах замена водорода на дейтерий, наоборот, может привести к увеличению межмолекулярных расстояний. Так, элементарная ячейка тяжелого льда несколько больше ячейки легкого льда по оси *a*. Это объясняется тем, что в самой молекуле воды межатомное расстояние O—D меньше расстояния O—H. Следовательно, дипольный момент молекулы тяжелой воды уменьшается, что приводит к уменьшению межмолекулярного взаимодействия.

Значительное изменение электрических свойств кристаллов при изотопном замещении наблюдается в некоторых сегнето-электриках. Так, у KD_2PO_4 сегнето-электрическая точка Кюри смещается на 100° вниз по сравнению с KN_2PO_4 . Смещение точек перехода в сверхпроводящее состояние $\Delta T_k \sim 0,01$ наблюдалось у разных изотопов сверхпроводящих металлов (олово, ртуть) (рис. 170). В этом случае имеет место зависимость $T_k m^{1/2} = \text{const}$. Небольшая величина смещений объясняется тем, что отношение масс изотопов очень близко к единице и сами эффекты наблюдаются при очень низких температурах. Недавно установлен изотопный эффект в электросопротивлении металлов: при низких температурах электросопротивление тяжелого изотопа Li^7 оказалось больше, чем Li^6 , что качественно соглашается с теорией проводимости металлов.

Распространенность элементов

Все большие элементы, включая так называемые редкие элементы, находят практическое применение. Некоторые из них (например, технеций, прометий, плутоний) встречаются в природе в столь ничтожных количествах, что их приходится получать искусственно, но большинство элементов добывается из природных месторождений.

Вопрос о распространенности элементов имеет большое практическое значение. Космическая распространенность элементов и распространенность

их на Земле различны. Теория происхождения элементов в первую очередь рассматривает их космическую распространенность. Данные анализа раз-

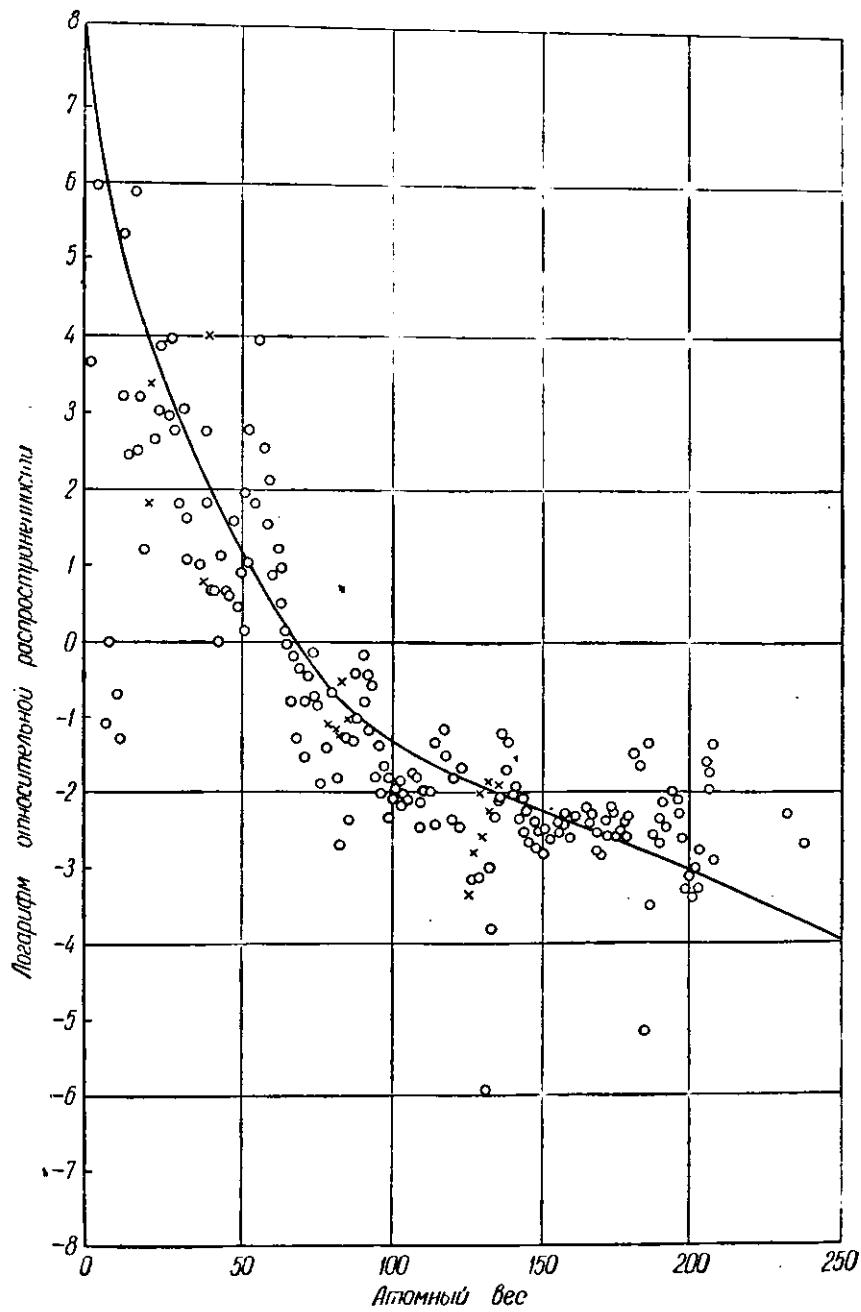


Рис. 24. Зависимость распространенности элементов от порядкового номера

личных небесных объектов (звездные атмосферы, межзвездное вещество, метеориты) удовлетворительно совпадают. В то же время они значительно отличаются от данных анализа земной коры. Следует иметь в виду, что земная кора, возможно, не отражает состава материала всей Земли в целом.

В табл. 3 приведены данные по космической распространенности некоторых элементов.

Таблица 3
Космическая распространенность некоторых элементов
(выраженная относительным числом атомов)

Элемент	Порядковый номер Z	Атомный вес A	Распространенность	Элемент	Порядковый номер Z	Атомный вес A	Распространенность
H	1	1,01	$3,5 \cdot 10^8$	Ni	22	58,69	$2 \cdot 10^{-8}$
He	2	4	$3,5 \cdot 10^7$	Cu	29	63,57	7
Be	4	9,02	$2 \cdot 10^{-1}$	Ga	31	69,72	$5 \cdot 10^{-8}$
C	6	12,01	$8 \cdot 10^4$	Sr	38	87,63	$1 \cdot 10^{-1}$
O	8	16,00	$1 \cdot 10^6$	Cd	48	112,41	$2 \cdot 10^{-2}$
Si	14	28,06	$1 \cdot 10^4$	Cs	55	132,91	$1 \cdot 10^{-2}$
Cl	17	35,46	$2,5 \cdot 10^2$	Pt	78	195,23	$1 \cdot 10^{-1}$
Mn	25	54,93	$1 \cdot 10^2$	Pb	82	207,21	$4 \cdot 10^{-3}$
Fe	26	55,85	$2,6 \cdot 10^4$	Th	90	231,12	$1 \cdot 10^{-2}$
Co	27	58,94	$1,6 \cdot 10^2$	U	92	238,07	$3 \cdot 10^{-3}$

Наиболее распространенным является самый простой элемент — водород. За ним идет гелий. Распространенность элементов, следующих за гелием

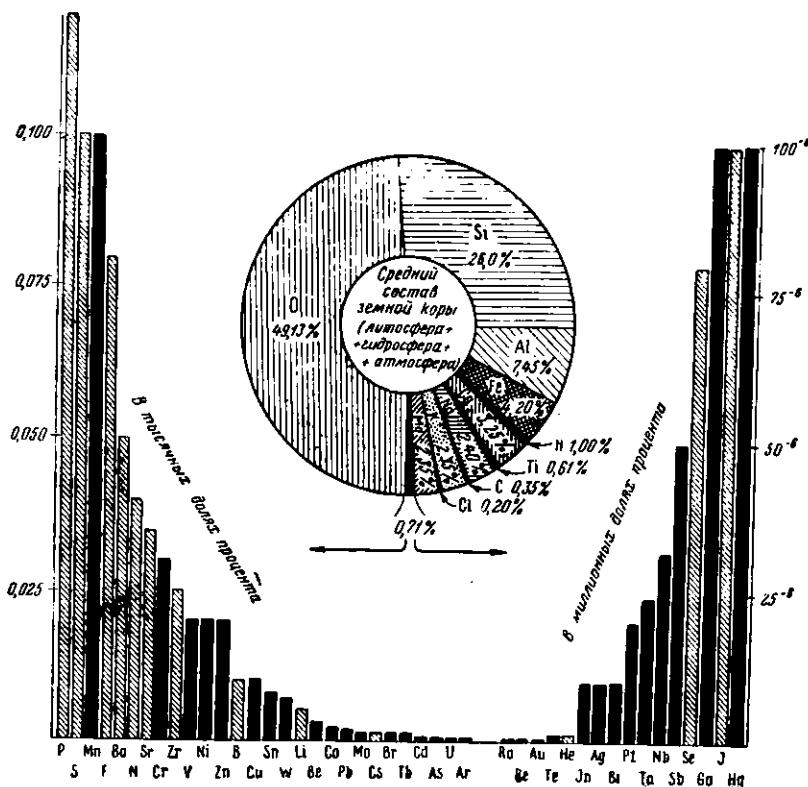


Рис. 25. Наиболее распространенные элементы земной коры (литосфера + гидросфера + часть атмосферы) в вес. %

(литий, бериллий, бор), сразу падает до малых величин. Между распространенностью гелия и бериллия имеется скачок $\sim 10^8$. Следующие легкие эле-

менты (углерод) обладают относительно большой распространенностью, равной примерно распространенности кремния. У кислорода имеется скачок в сторону повышения распространенности. Далее с увеличением атомного веса распространенность элементов убывает. На рис. 24 приведены экспериментальные данные по космической распространенности элементов и проведена средняя кривая. Группа элементов, обладающих относительно большой распространенностью, завершается железом.

На рис. 25 показана распространенность главнейших элементов в верхних слоях земной коры (условной мощности в 16 км). Лишь немногие элементы содержатся в земной коре в значительных количествах; это элементы с небольшими порядковыми числами, такие, как кислород, кремний, алюминий и др. На долю 12 этих элементов, как показано на рис. 25, приходится свыше 99 вес. % массы вещества земной коры. Все остальные элементы составляют 0,71 вес. %.

§ 2. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА АТОМОВ

Дискретность и стационарность энергетических уровней атомов

Важными свойствами атомов являются дискретность и стационарность энергетических уровней. Эти свойства проявляются в таких опытных фактах, как: а) линейчатость атомных спектров, б) дискретность потенциалов возбуждения и ионизации и связь их с атомными спектрами, в) упругий характер столкновений атомов и ионов друг с другом и с электронами при малых кинетических энергиях. При больших скоростях, как только энергия соударения превысит самый низкий потенциал возбуждения, столкновения становятся неупругими, и это приводит к дополнительному рассеянию энергии соударяющихся тел. Стационарность и дискретность энергетических уровней атомов, как и вообще систем микрочастиц (молекулы, кристаллы, атомные ядра), обусловлена подчинением их квантовым закономерностям.

Слоистое строение электронной оболочки

Расположение энергетических уровней атома показывает, что его электронная оболочка имеет слоистое строение. Слоистое строение атомов проявляется также в таких фактах, как: а) наличие скачков в ряду последовательных потенциалов ионизации атомов, б) наличие дискретных скачков в рентгеновских спектрах поглощения, в) группирование оптических и рентгеновских атомных спектров испускания в серии.

Потенциал ионизации n -го порядка J_n равен энергии, необходимой для отрыва электрона от атома (точнее говоря, иона), у которого ранее был удален ($n-1$)-электрон. В табл. 4 приведены значения потенциалов ионизации разных порядков.

Если бы плотность электронной атмосферы была монотонной функцией расстояния от ядра, то последовательные потенциалы ионизации какого-либо атома также возрастали бы монотонно. Однако опыт показывает, что наряду с монотонным возрастанием в некоторых случаях при переходе к следующему потенциальному ионизации наблюдается скачкообразный рост. Положение скачков потенциалов ионизации отмечено в таблице жирными линиями. Положения скачков указывают на начало удаления электронов из нового, более глубоко лежащего слоя, для которого энергия связи электронов с ядром значительно больше, чем для электронов предшествующего наружного слоя. В табл. 4 видно, что при увеличении числа электронов образуются внутренние электронные слои K , L и M , заполнение которых соответствует

Таблица 4

Потенциалы ионизации разных портков J_n атомов (потенциал ионизации атома водорода принят за единицу)

Элемент	Z	Число и тип электронов во внешней оболочке	j_1	j_2	j_3	j_4	j_5	j_6	j_7	j_8
H	1	s	1,00							
He	2	s^2	1,80	4,0						
Li	3	s	0,4	5,6	9,0					
Be	4	s^2	0,7	1,34	11,3	16				
B	5	$s^2 p$	0,61	1,85	2,8	19,3	25			
C	6	$s^2 p^2$	0,83	1,79	3,52	4,74	29	36		
N	7	$s^2 p^3$	1,07	2,18	3,49	5,43	7,2	40,5	49	
O	8	$s^2 p^4$	1,0	2,58	4,04	5,69	8,1	10,1	54,5	64 K-слой
F	9	$s^2 p^5$	1,33	2,57	4,62	6,40	7,56	11	13,6	70 2 электрона
Ne	10	$s^2 p^6$	1,58	3,02	4,67					
Na	11	s	0,38	3,5	5,24					
Mg	12	s^2	0,56	1,10	5,89					
Al	13	$s^2 p$	0,44	1,38	2,09	9,0				
Si	14	$s^2 p^2$	0,60	1,20	2,46	3,32	12,47			
P	15	$s^2 p^3$	0,81	1,46	2,22	3,53	4,78			
S	16	$s^2 p^4$	0,76	1,72	2,58	3,48	4,93	6,47		
Cl	17	$s^2 p^5$	0,96	1,73	2,93	3,50	5,00	6,8		
A	18	$s^2 p^6$	1,16	2,05	3,01	12,6				
K	19	s	0,32	2,34	3,47					
Ca	20	s^2	0,45	0,87	3,76					
Sc	21	$s^2 d$	0,49	0,95	1,82	5,33				
Ti	22	$s^2 d^2$	0,50	1,00	2,03	3,18	7,07			
V	23	$s^2 d^3$	0,5	1,04	1,95	3,59	5,05	9,05		

образованию первых периодов системы Менделеева. Емкости этих слоев равны 2, 8 и 8 электронов.

Серийный характер оптических спектров атомов свидетельствует о слоистом расположении незаполненных возбужденных энергетических уровней атомов, серийный характер рентгеновских спектров — о слоистом строении заполненных электронных уровней атомов. Закон Мозели говорит об аналогии в рентгеновских спектрах атомов и устанавливает монотонную зависимость энергетических уровней от заряда ядра. Это указывает на одинаковое строение внутренних электронных оболочек атомов различных элементов.

Совокупность данных по оптическим и рентгеновским спектрам показывает, что в атомах имеется единая дискретная система энергетических уровней. В зависимости от числа электронов в атоме заполняется часть наиболее низких уровней, а остальные остаются незанятыми и могут быть использованы для внутриатомных электронных переходов при возбуждении атомов. Система энергетических уровней многоэлектронных атомов связана с системой энергетических уровней атома водорода и определяется решением задачи о движении электрона в кулоновском поле ядра.

§ 3. АТОМ ВОДОРОДА

Разделение поступательных и вращательных степеней свободы

Атом водорода является простейшим атомом; он состоит из ядра массы m_1 , заряд которого для общности примем равным $+Ze$, и электрона с массой m_2 и зарядом $-e$. Электрон и ядро обращаются вокруг общего центра тяжести; кроме того, атом в целом может двигаться поступательно. Пусть (x_1, y_1, z_1) — координаты ядра, (x_2, y_2, z_2) — координаты электрона. Расстояние между электроном и ядром r

$$r = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2}. \quad (\text{II.6})$$

Потенциальная энергия атома при отсутствии внешнего поля

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r}. \quad (\text{II.7})$$

Функция Гамильтона для атома водорода

$$H = \frac{1}{2} m_1 (\dot{x}_1^2 + \dot{y}_1^2 + \dot{z}_1^2) + \frac{1}{2} m_2 (\dot{x}_2^2 + \dot{y}_2^2 + \dot{z}_2^2) + U(r). \quad (\text{II.8})$$

Введем полярную систему, начало которой поместим в центре тяжести атома, декартовы координаты которого (x, y, z) . Пусть θ и φ — полярные углы, a_1 и a_2 — радиусы-векторы ядра и электрона,

$$a_1 = -\frac{m_1}{m_1 + m_2} r, \quad a_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r. \quad (\text{II.9})$$

Декартовы координаты протона и электрона связаны с полярными координатами соотношениями

$$x_i = x \mp \frac{\mu}{m_i} r \sin \theta \cos \varphi; \quad y_i = y \mp \frac{\mu}{m_i} r \sin \theta \sin \varphi; \quad (\text{II.10})$$

$$z_i = z \mp \frac{\mu}{m_i} r \cos \theta.$$

где протону ($i = 1$) отвечает знак минус, а электрону ($i = 2$) — знак плюс, μ — приведенная масса атома

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \quad (\text{II.11})$$

В полярной системе координат функция Гамильтона (8) примет вид

$$H = \frac{1}{2} (m_1 + m_2) [\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2] + \frac{1}{2} \mu [r^2 + r^2 \theta^2 + (r^2 \sin^2 \theta) \dot{\varphi}^2] - \frac{Ze^2}{r}. \quad (\text{II.12})$$

Здесь первый член — кинетическая энергия поступательного движения, а второй — вращательного движения атома. Переходя по общему правилу к оператору Гамильтона, получим

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2(m_1 + m_2)} \nabla_{xyz}^2 - \frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \nabla_{r\theta\varphi}^2 - \frac{Ze^2}{r}. \quad (\text{II.13})$$

Уравнение Шредингера для атома водорода имеет вид

$$\frac{\hbar^2}{8\pi^2(m_1 + m_2)} \nabla_{xyz}^2 \Psi + \frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \nabla_{r\theta\varphi}^2 \Psi + \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \Psi = 0, \quad (\text{II.14})$$

где E' — полная энергия атома. Независимость поступательного и вращательного движений позволяет записать волновую функцию в виде

$$\Psi(x, y, z; r, \theta, \varphi) = X(x, y, z) \psi(r, \theta, \varphi). \quad (\text{II}, 15)$$

Подстановка (15) в (14) приводит к двум уравнениям:

$$\nabla_{xyz}^2 X + \frac{8\pi^2(m_1 + m_2)}{\hbar^2}(E' - E)X = 0, \quad (\text{II}, 16)$$

$$\nabla_{r\theta\varphi}^2 \psi + \frac{8\pi^2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0. \quad (\text{II}, 17)$$

Уравнение (17) совпадает с уравнением (I, 153) для центральноносимметричной системы и описывает вращательное движение атома; здесь E — внутренняя энергия атома. Уравнение (16) есть уравнение свободной частицы с массой $m_1 + m_2$ и кинетической энергией $E - E'$ и описывает поступательное движение атома.

Уравнение для радиальной части

В уравнение (I, 185) введем энергию кулоновского взаимодействия и для упрощения напишем его в безразмерных единицах длины и энергии

$$q = \frac{r}{a} \quad \text{и} \quad \varepsilon = \frac{E}{E_1}, \quad (\text{II}, 18)$$

где a — радиус первой боровской орбиты, а E_1 — энергия ионизации атома водорода,

$$a = \frac{\hbar^2}{4\pi^2\mu e^2} = 0,529 \cdot 10^{-8} \text{ см}; \quad E_1 = \frac{2\pi^2\mu e^4}{\hbar^2} = \frac{e^2}{2a} = 13,56 \text{ эв}, \quad (\text{II}, 19)$$

получим

$$\frac{d^2\rho}{dq^2} + \left[\varepsilon + \frac{2Z}{q} - \frac{l(l+1)}{q^2} \right] \rho = 0. \quad (\text{II}, 20)$$

Как следует из (I, 192) и (I, 197), асимптотические решения этого уравнения вблизи центра и на большом расстоянии от центра (при $E < 0$) имеют вид

$$\rho_1(q) = A_1 q^{l+1}, \quad \rho_2(q) = A_2 e^{-\alpha q}, \quad (\text{II}, 21)$$

где

$$\alpha = +\sqrt{-\varepsilon}. \quad (\text{II}, 22)$$

Решения (21) нужно «сшить» в одну функцию. Произведем сшивание с помощью степенного ряда и положим, что $\rho(q)$ можно представить в виде

$$\begin{aligned} \rho(q) &= q^{l+1} (a_0 + a_1 q + a_2 q^2 + \dots) e^{-\alpha q} = \\ &= e^{-\alpha q} \sum_{n=0}^{\infty} a_n q^{n+l+1}, \end{aligned} \quad (\text{II}, 23)$$

где a_0, a_1, a_2, \dots — постоянные коэффициенты. Первый множитель в (23) должен передать ход функции $\rho(q)$ вблизи ядра, а экспоненциальный множитель — затухание функции на больших расстояниях от ядра. Найдем значение коэффициентов a_n , при которых (23) является решением уравнения

(20). Двойное дифференцирование (23) дает

$$\begin{aligned} \frac{d^2\rho}{dq^2} &= x^2 e^{-\alpha q} \sum_{v=0}^{\infty} a_v q^{v+l+1} - 2x e^{-\alpha q} \sum_{v=0}^{\infty} a_v (v+l+1) q^{v+l} + \\ &+ e^{-\alpha q} \sum_{v=0}^{\infty} a_v (v+l+1) (v+l) q^{v+l-1}. \end{aligned} \quad (\text{II},24)$$

Первый член в правой части равен — $\epsilon\rho$; он сократится с таким же членом в уравнении (20). Сокращая оставшиеся члены на общий множитель $e^{-\alpha q}$ и группируя члены с одинаковыми степенями, получим, после подстановки (23) и (24) в (20),

$$\begin{aligned} \sum_{v=0}^{\infty} \{[(v+l+2)(v+l+1) - l(l+1)] a_{v+1} - \\ - [2x(v+l+1) - 2Z] a_v\} q^{v+l} = 0. \end{aligned} \quad (\text{II},25)$$

Полученное равенство должно выполняться при всех значениях q от 0 до ∞ . Это возможно в том случае, если коэффициенты при членах с разными степенями q равны нулю. Отсюда получаем рекуррентное соотношение между коэффициентами a_n и a_{n+1}

$$a_{v+1} = \frac{2x(v+l+1) - 2Z}{(v+l+2)(v+l+1) - l(l+1)} a_v, v = 0, 1, 2, \dots, \quad (\text{II},26)$$

позволяющее определить все коэффициенты ряда (23) через первый.

При больших значениях v в (26) можно пренебречь Z и l , тогда получим

$$a_{v+1} = 2x \frac{a_v}{v} \quad (v \rightarrow \infty). \quad (\text{II},27)$$

Формула (27) выражает коэффициенты разложения в ряд экспоненциальной функции. Поэтому приближенно, при больших значениях q , получим

$$\sum a_v q^v \approx e^{2xq}, \quad (\text{II},28)$$

Ряд (28) при $q \rightarrow \infty$ стремится к бесконечности, и эта расходимость не устраняется множителем $e^{-\alpha q}$, входящим в выражение $\rho(q)$. Расходимости $\rho(q)$ можно избежать, если бесконечный ряд (23) заменить конечным рядом — многочленом. Для этого оборнем ряд на $v = n_r$, положив, что коэффициент

$$a_{v+1} = a_{n_r+1} = 0. \quad (\text{II},29)$$

Из рекуррентного соотношения (28) вытекает, что все последующие коэффициенты разложения также будут равны нулю. Как видно из (26), условие (29) соблюдается, если

$$\alpha = \frac{Z}{n_r + l + 1} = \frac{Z}{n}, \quad (\text{II},30)$$

где

$$n = n_r + l + 1; \quad n_r = 0, 1, 2, \dots \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{II},31)$$

Формула (30) дает условие квантования энергии. Введя a из (22) и переходя к обычным единицам энергии, получим

$$E = -\frac{2\pi^2 \mu Z^2 e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2}. \quad (\text{II},32)$$

Уровни энергии атома водорода

На диаграмме уровней атома водорода и водородоподобных ионов, построенной по формуле (32) (рис. 26), хорошо видно последовательное сближение уровней при возрастании главного квантового числа. Переходы между

вольт

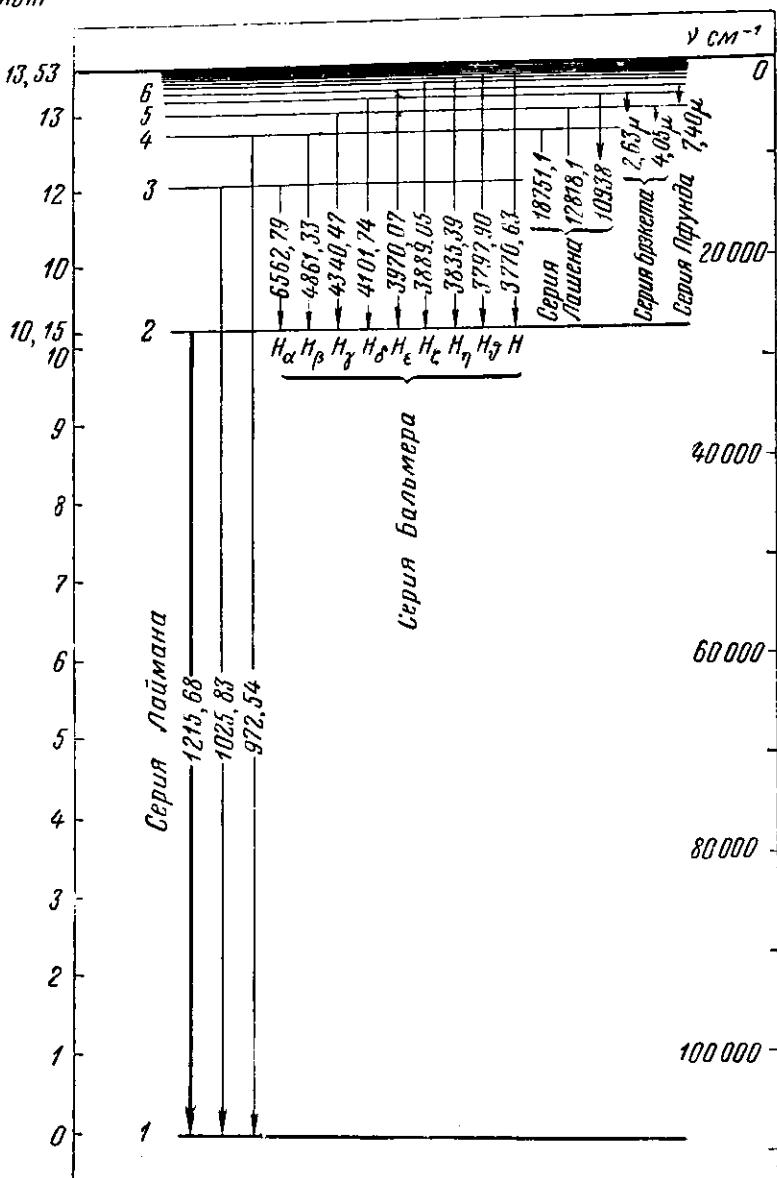


Рис. 26. Диаграмма уровней и спектр атома водорода

ду этими уровнями отвечают малым энергиям возбуждения. При возмущении энергетических уровней, например в результате междудатомного взаимодействия, соседние уровни могут легко перекрываться. Самопроизвольные переходы электрона с возбужденных уровней на низшие сопровождаются

излучением линейчатого спектра. Частоты линий соответствующих серий для атома водорода (без деталей тонкой структуры) указаны на диаграмме в обратных сантиметрах. Спектроскопические данные полностью подтверждают правильность этой диаграммы. Основной уровень энергии, отвечающий наименьшему значению главного квантового числа $n = 1$, определяет энергию ионизации атома водорода $J = E_1 = 13,56 \text{ эв}$. Это значение энергии ионизации хорошо согласуется с опытом.

Квантовые числа

Уравнение для радиальной части разрешимо при целочисленных значениях квантового числа n (31). Уравнение для угловой части, как было показано в гл. I § 7, разрешимо при значениях квантовых чисел l и m , определяемых формулой (I, 171). Трем степеням свободы электрона отвечают три квантовых числа:

$$\left. \begin{array}{ll} \text{главное} & n = 1, 2, 3, \dots \\ \text{орбитальное} & l = 0, 1, \dots, n - 1 \\ \text{магнитное} & m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \end{array} \right\} \quad (\text{II.33})$$

Главное квантовое число определяет энергию атома E . Эта энергия не зависит от квантовых чисел l и m ; следовательно, энергетические уровни атома водорода — вырожденные. При снятии вырождения, что имеет место в многоэлектронных атомах за счет нарушения сферической симметрии поля, квантовое число l определяет подуровни, на которые расщепляются энергетические уровни атома водорода. Для обозначения этих подуровней применяются буквенные символы, заимствованные из спектроскопии:

орбитальное квантовое число $l = 0, 1, 2, 3$
спектроскопический символ $s p d f$

Орбитальное квантовое число определяет механический M_e и магнитный M_m орбитальные моменты

$$M_e = \frac{\hbar}{2\pi} \sqrt{l(l+1)}, \quad M_m = \sqrt{l(l+1)} M_B, \quad (\text{II.34})$$

где M_B — магнетон Бора. Гиромагнитное отношение орбитальных моментов

$$\frac{M_m}{M_e} = \frac{e}{2mc} \quad (\text{II.35})$$

в два раза меньше отношения спиновых моментов (2). В магнитном поле напряженности H атом приобретает добавочную потенциальную энергию

$$U_M = -HM_m \cos \theta, \quad (\text{II.36})$$

где θ — угол между направлением магнитного момента и направлением поля. Эта энергия мала по сравнению с энергией электростатического взаимодействия электрона и ядра, однако достаточна для снятия вырождения и расщепления уровней. Магнитное поле вызывает прецессионное движение вектора магнитного и параллельного ему вектора механического момента вокруг направления магнитного поля, при этом угол θ сохраняет постоянное значение. Согласно правилу пространственного квантования, выражаемому формулой (I, 181), возможны только строго определенные значения углов ориентации θ_m , отвечающие целочисленному значению проекции момента на направление поля

$$M_z = \frac{\hbar}{2\pi} m; \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l. \quad (\text{II.37})$$

Возможным значениям магнитного квантового числа m соответствует $(2l + 1)$ ориентация момента M_e в магнитном поле.

Квантовые числа n, l, m определяют схему возможных энергетических уровней электронов в атоме. Эти уровни распределяются на группы, зависящие от главного квантового числа. Схема энергетических уровней одноэлектронного атома изображена на рис. 27 в виде последовательности квантовых ячеек. Каждая группа уровней состоит из подгрупп s, p, d, f . Для одноэлектронного атома энергии различных уровней в пределах каждой группы одинаковы. Число ячеек в группе n равно

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2. \quad (\text{II},38)$$

Каждая ячейка отвечает, по принципу Паули, двум энергетическим состояниям электрона, соответствующим двум различным ориентациям спина. Кажд-

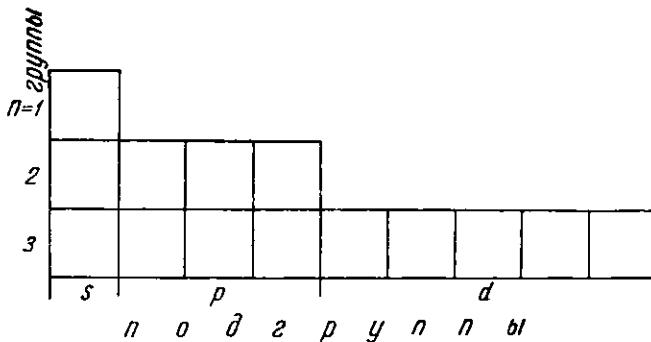


Рис. 27. Схема квантовых ячеек одноэлектронного атома

дое состояние определяется теперь четырьмя квантовыми числами: n, l, m, s . Полное число состояний в группе номера n равно $2n^2$. Для последовательных электронных групп получаем следующие емкости:

$$2, 8, 18, 32, \dots, 2n^2. \quad (\text{II},39)$$

Эти числа равны длинам периодов в таблице Менделеева, но не совпадают с их последовательностью.

Радиальная функция атома водорода. Многочлен Лагерра

Подставим значения коэффициентов (26) при значении a , определяемом (30), в (23); тогда найдем

$$\begin{aligned} \rho(q) = a_0 e^{-\frac{Z}{n}q} q^{l+1} & \left\{ 1 - \frac{n-l-1}{1!(2l+2)} \left(\frac{2Zq}{n} \right)^1 + \right. \\ & + \frac{(n-l-1)(n-l-2)}{2!(2l+2)(2l+3)} \left(\frac{2Zq}{n} \right)^2 + \\ & + \dots - \frac{(n-l-1)(n-l-2)\dots 1}{(n-1)!(2l+2)(2l+3)\dots(2l+n_r)} \left(\frac{2Zq}{n} \right)^{n_r} \left. \right\}. \end{aligned} \quad (\text{II},40)$$

Вводя новую переменную

$$\xi = \frac{2Zq}{n} = \frac{2Zr}{na} \quad (\text{II},41)$$

и подставляя (40) в (1, 184), получим радиальную волновую функцию атома водорода

$$R_{nl}(\xi) = N_{nl} e^{-\frac{1}{2}\xi} \xi^l L_n^{2l+1}(\xi), \quad (II.42)$$

где N_{nl} — нормирующий множитель, значение которого определяется из условия нормировки

$$\int_0^\infty R_{nl}^2 r^2 dr = 1,$$

а L_n^{2l+1} — многочлен, стоящий в фигурных скобках в (40). Этот многочлен можно получить дифференцированием

$$L_k^s(\xi) = \frac{d^s}{d\xi^s} L_k(\xi) \quad (II.43)$$

многочлена Лагерра

$$L_k(\xi) = e^{\xi} \frac{d^k}{d\xi^k} (e^{-\xi} \xi^k). \quad (II.44)$$

Волновые функции атома водорода

Полная волновая функция атома водорода равна произведению радиальной функции (42) на сферические функции (1,176)

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) = R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi).$$

В табл. 5 приведены выражения радиальной функции для некоторых значений квантовых чисел n и l .

Таблица 5

Нормированные радиальные волновые функции для водородоподобных атомов

$\left(\rho = \frac{Z}{a_0} r; a_0 = \frac{\hbar^2}{4\pi^2 \mu e^2} = 0,529 \cdot 10^{-8} \text{ см} \right.$ — радиус первой борозской орбиты)

n	l	$R_{nl}(r)$
1	0	$R_{10} = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\rho}$
	1	
2	0	$R_{20} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (2 - \rho) e^{-\rho/2}$
	1	$R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$
3	0	$R_{30} = \frac{2}{81\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (27 - 18\rho + 2\rho^3) e^{-\rho/3}$
	1	$R_{31} = \frac{4}{81\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (6\rho - \rho^2) e^{-\rho/3}$
	2	$R_{32} = \frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/3}$

В табл. 6 приведены значения угловой части собственной функции $\Theta_{lm}(\theta)$.

Таблица 6

Нормированные угловые волновые функции $\Theta_{lm}(\theta)$

l	m	$\Theta_{lm}(\theta)$	l	m	$\Theta_{lm}(\theta)$
0	0	$\Theta_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{2}}$	3	0	$\Theta_{3,0} = \sqrt{\frac{63}{8}} \left(\frac{5}{8} \cos^2 \theta - \cos \theta \right)$
	0	$\Theta_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta$		± 1	$\Theta_{3,\pm 1} = \sqrt{\frac{21}{32}} (5 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta$
	± 1	$\Theta_{1,\pm 1} = \sqrt{\frac{3}{4}} \sin \theta$		± 2	$\Theta_{3,\pm 2} = \sqrt{\frac{105}{16}} \sin^2 \theta \cos \theta$
	0	$\Theta_{2,0} = \sqrt{\frac{5}{8}} (3 \cos^2 \theta - 1)$		± 3	$\Theta_{3,\pm 3} = \sqrt{\frac{35}{3}} \sin^3 \theta$
	± 1	$\Theta_{2,\pm 1} = \sqrt{\frac{15}{4}} \sin \theta \cos \theta$			
	± 2	$\Theta_{2,\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{16}} \sin^2 \theta$			

Распределение электронной плотности для различных состояний атома водорода

Вероятность обнаружения электрона, находящегося в квантовом состоянии n, l, m в окрестности точки с координатами r, θ, ϕ , в элементе объема $dv = r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi$ выражается так:

$$w_{nlm}^2(r, \theta, \phi) dv = |\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)|^2 dv = R_{nl}^2(r) \Theta_{lm}^2(\theta) dv. \quad (\text{II.45})$$

Эта вероятность не зависит от угла ϕ . Распределение электронной плотности обладает симметрией тела вращения около оси Z , относительно которой квантуется проекция момента количества движения.

Если функцию (45) проинтегрировать по r от 0 до ∞ , то получим вероятность нахождения электрона в пределах телесного угла $d\Omega$

$$w_{lm}(\theta) d\Omega = \Theta_{lm}^2(\theta) \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (\text{II.46})$$

На рис. 28 изображено угловое распределение электронной плотности для различных состояний l, m . Радиусы-векторы пропорциональны соответствующим значениям вероятности w_{lm} . Эти графики показывают, что s -состояния атома обладают сферической симметрией. Состояния p, d, f и т. д. характеризуются ясно выраженной концентрацией электронной плотности вдоль некоторых прямых и плоскостей. Для сравнения на рис. 28 приведены положения электронных орбит по Бору. Максимумы электронной плотности располагаются в направлениях боровских орбит.

Если функцию (45) проинтегрировать по всем углам, то получим вероятность нахождения электрона в сферическом слое с радиусами r и $r + dr$:

$$w_{nl}(r) dr = R_{nl}^2(r) r^2 dr. \quad (\text{II.47})$$

На рис. 29 изображены эти вероятности для различных состояний l, m . Для более высоких квантовых состояний электронная плотность изменяется

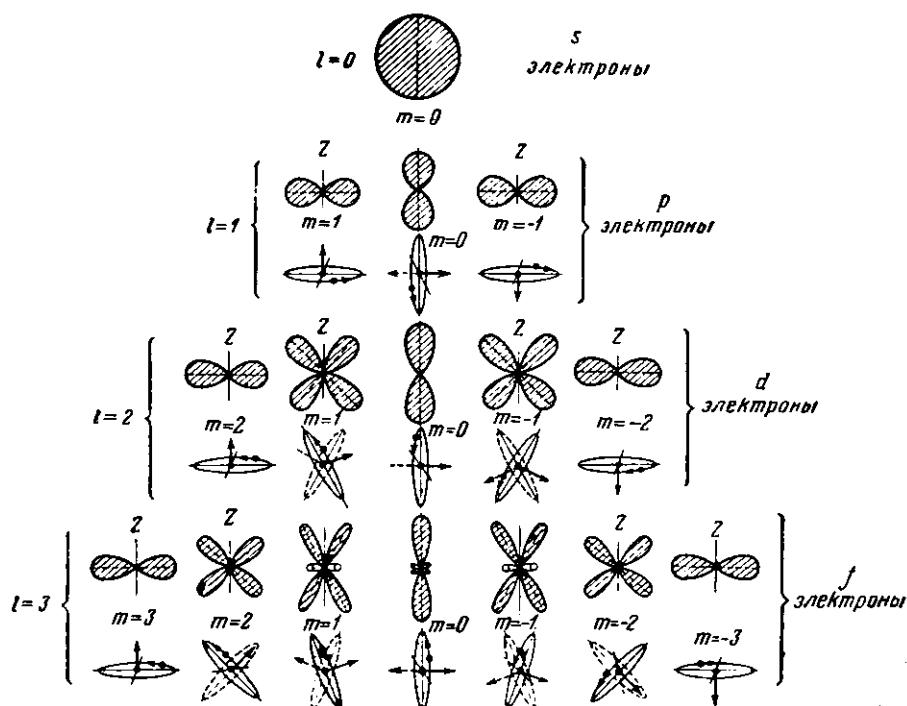


Рис. 28. Угловое распределение электронной плотности в атоме водорода для различных состояний l, m

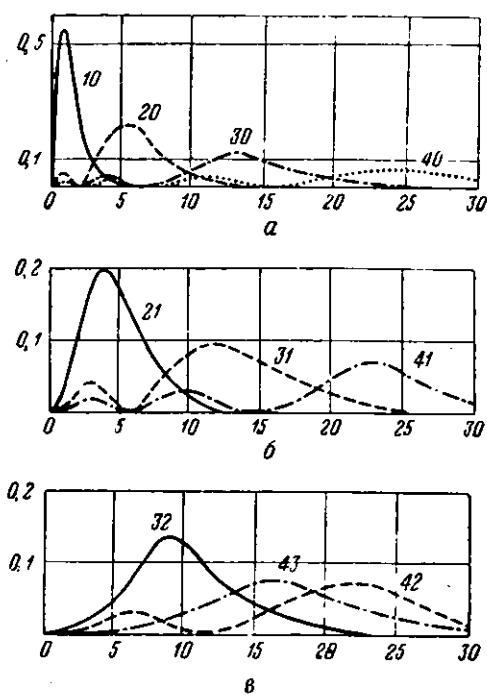


Рис. 29. Радиальное распределение электронной плотности в атоме водорода для различных состояний l, m : а — s -состояния ($l=0$), б — p -состояния ($l=1$), в — d -состояния ($l=2$) и состояния $4f$ ($l=3$)

При образовании результирующего момента J , при заполнении первой половины состояний в электронных подгруппах, составляющие моменты L и S устанавливаются антипараллельно $J = L - S$, а при заполнении второй половины состояний — параллельно (последнее есть следствие принципа Паули).

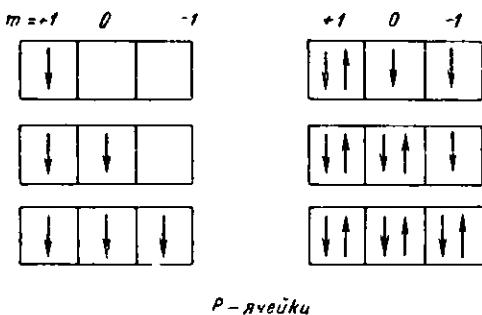


Рис. 31. Последовательность заполнения электронами p -ячеек

суммарные моменты S , L и J , соответствующие различным степеням заполнения p -, d - и f -подгрупп. Для заполненных подгрупп суммарные моменты

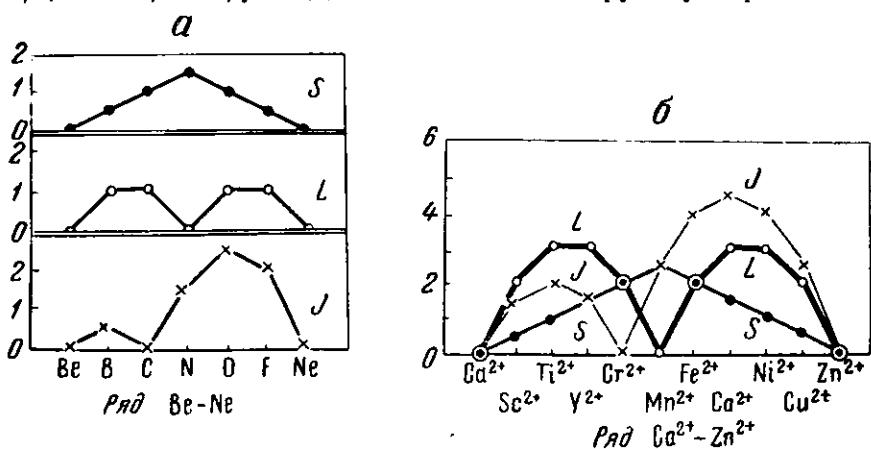


Рис. 32. Суммарные моменты S , L и J для a — p -, b — d - и c — f -подгрупп

равны нулю. Поэтому кривые рис. 32 изображают также суммарные моменты атомов и ионов с соответствующими электронными конфигурациями во внеш-

ней оболочке. Кривые рис. 32,а передают свойства атомов второго периода от Li до Ne, кривые рис. 32,б — двухвалентных ионов в четвертом периоде от Ca до Zn и кривые рис. 32,в — трехвалентных редкоземельных ионов от La до Lu.

Распределение электронного заряда в заполненных подгруппах характеризуется сферической симметрией. В заполненной электронной подгруппе с квантовым числом l имеется $2(2l + 1)$ электронов, для которых магнитное квантовое число меняется в пределах от $-l$ до $+l$. Распределение электронной плотности для одного из электронов с определенным значением m , согласно (45), описывается формулой

$$\rho_m = |\psi|^2 = R_{nl}^2(r) \Theta_{lm}^2(\theta).$$

Суммарная электронная плотность для заполненной подгруппы выражается суммой

$$\sum_{m=-l}^{+l} \rho_m = R_{nl}^2(r) \sum_{m=-l}^{+l} \Theta_{lm}^2(\theta) = R_{nl}^2(r) \sum_{m=-l}^{+l} N_l^2 [P_l^m(\cos \theta)]^2. \quad (\text{II}, 48)$$

Как это следует из свойств сферических функций, их сумма в (48) не зависит от угла θ^* . Следовательно, $\Sigma \rho_m$ не зависит от сферических углов и меняется только в зависимости от значений l и n .

§ 5. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Химически простые и сложные вещества

Вещество в природе стихийно или в результате деятельности человека подвергается различным физико-химическим изменениям и превращениям. Некоторые превращения связаны с изменением агрегатного состояния (конденсация — возгонка, кристаллизация — плавление, превращение в твердой фазе, аллотропия, полиморфизм и др.). При этих превращениях химический состав не меняется. Другие превращения связаны с изменением химического состава вещества или валентного состояния образующих его атомов.

Еще до широкого распространения атомистических представлений было установлено существование сложных и простых по химическому составу веществ. Химически сложные вещества можно разложить на химически простые вещества — химические элементы. Последние уже нельзя разложить на более простые вещества, так как они состоят из атомов одинакового сорта. Атомы (точнее говоря, атомные ядра, определяющие свойства атомов) представляют собой частицы, неделимые обычными химическими методами. В сравнении с известным огромным, а вообще неисчерпаемым числом сложных химических веществ **, общее число химических элементов оказалось конечным и относительно небольшим, порядка 100, и равным числу атомов различного сорта.

Стабильность свойств элементов и их соединений

Одним из наиболее поразительных, с точки зрения классической физики, свойств химических элементов и их соединений является полная воспроизводимость их физико-химических свойств. Несмотря на взаимное влияние

* См. А. Зоммерфельд. Волновая механика. ГТТИ, Л.—М., 1933, стр. 93.

** Число известных в настоящее время минералов ~ 3000 , неорганических соединений $\sim 50\ 000$, органических соединений $\sim 2\ 000\ 000$. Число металлических соединений и сплавов трудно определить вследствие склонности металлов к образованию фаз переменного состава.

атомов, индивидуальные свойства химического элемента или соединения остаются неизменными независимо от того, каким путем и из каких веществ этот элемент или соединение получены. Эту воспроизводимость, имеющую теоретическое и практическое значение, подразумевал Д. И. Менделеев, говоря «о неизменной сущности вечно изменяющегося вещества».

Воспроизводимость физико-химических свойств вещества, при воспроизведении состава и одинаковости термодинамических параметров, определяющих состояние вещества, является следствием стационарности энергетических состояний и электронных конфигураций атомов, молекул, кристаллов и т. д. Стационарность состояний атомов и вообще микросистем является следствием подчинения их квантовым закономерностям. После любых самых сильных возмущений, вплоть до полной ионизации (состояние вещества при звездных температурах), если, конечно, не изменяется заряд ядра, атомы при возвращении к основному состоянию полностью восстанавливают конфигурации своих электронных оболочек. Подчиняясь законам классической физики, отражающим непрерывность изменения свойств, атомы одного и того же элемента в невозмущенном состоянии имели бы различные электронные конфигурации и утратили бы свою индивидуальность. Они уподобились бы системам небесной механики, сильное возмущение которых приводит либо к значительному изменению, либо к полному и不可逆ному их разрушению. При этом исчезло бы различие между элементами и само понятие химического элемента утратило бы свой смысл. Существование химических элементов с постоянными и индивидуальными для каждого из них свойствами связано с квантовыми закономерностями, согласно которым конфигурация электронной оболочки атома в основном состоянии однозначно определяется зарядом ядра.

Монотонно и периодически меняющиеся свойства элементов

Если расположить элементы в порядке возрастания атомного номера, то можно обнаружить две группы свойств: одни меняются монотонно, а другие периодически (рис 33). К монотонно меняющимся свойствам относятся атомный вес и рентгеновские спектры. Монотонная зависимость атомного веса вытекает, как мы видели, из условия стабильности атомных ядер. Монотонная зависимость рентгеновских спектров, выражаемая законом Мозели, является следствием одинакового строения внутренних электронных оболочек атомов и увеличения энергии внутренних электронов с возрастанием заряда ядра. Рентгеновские спектры атомов в свободном и связанном состоянии (в молекулах и кристаллах) различаются очень мало. Также очень мало влияние на рентгеновские спектры агрегатного состояния вещества. Это показывает, что внутренние электроны не принимают непосредственного участия в межатомном и межмолекулярном взаимодействии.

Большинство свойств атомов в свободном и связанном состояниях обнаруживает определенную повторяемость или, как говорят, периодичность. Длина периода при этом не остается постоянной, а закономерно возрастает с увеличением атомного номера. Периодическая закономерность проявляется в атомных оптических спектрах, возникающих при электронных переходах в валентной оболочке. Сходными оптическими спектрами обладают, например, атом водорода и атомы щелочных металлов: 1H , 3Li , 11Na , 19K , 37Rb , 55Cs и 87Fr . Оптические спектры для химически связанных атомов существенно меняются. Для молекул характерны полосатые, а для конденсированных систем (кристаллы, аморфные и жидкые тела) — сплошные спектры, которые в действительности являются также дискретными, но с очень тесно расположенными соседними уровнями (квазинепрерывный спектр). Это по-

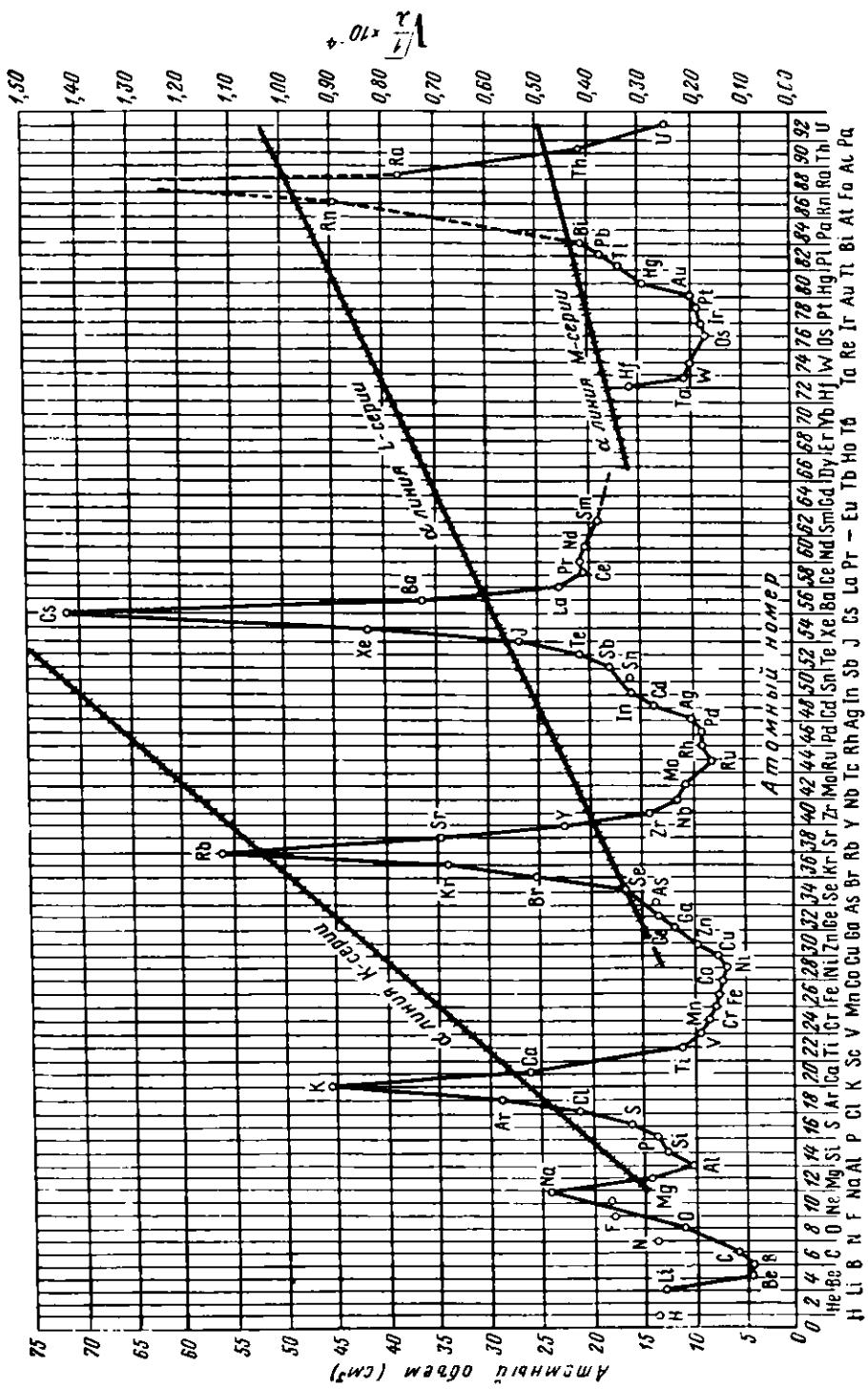


Рис. 33. Зависимость атомного объема от порядкового номера элемента

казывает, что оптические электроны являются валентными электронами, принимающими непосредственное участие в химической связи.

Периодичность отчетливо проявляется также на кривой первого потенциала ионизации атомов, равного работе отрыва первого валентного электрона (рис. 34). Максимумы этой кривой приходятся на другую группу элементов-аналогов, отличающихся химической инертностью: 2He, 10Ne, 18Ar, 36Kr, 54Xe.

Периодическую закономерность для химически связанных атомов можно проследить на ряде свойств элементов в кристаллическом состоянии, например, на кривых атомных объемов (рис. 33), температур плавления, коэффициента линейного расширения, коэффициента сжимаемости (рис. 35). Во всех случаях расстояния между экстремумами

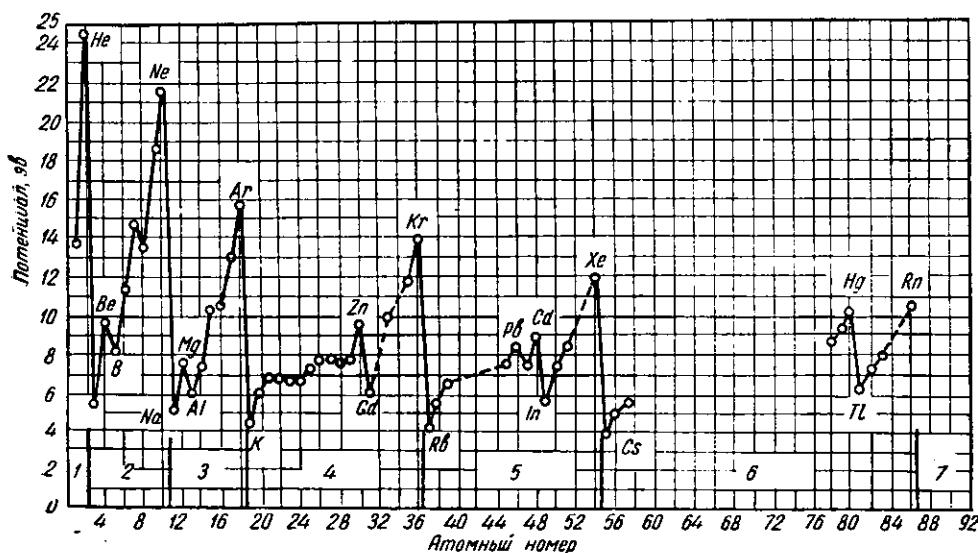


Рис. 34. Зависимость потенциала ионизации атомов от порядкового номера

кривых «свойство — атомный номер», выражающие длины периодов, дают одну и ту же последовательность: 2, 8, 8, 18, 18, 32.

Длины периодов равны емкостям электронных оболочек атомов, а их последовательность совпадает с последовательностью заполнения энергетических уровней в многоэлектронном атоме.

В таблицах I—VII Приложения I в конце настоящей книги указан ряд основных свойств элементов (потенциалы ионизации, теплоты образования, температуры плавления, плотность в твердом состоянии, электропроводность, магнитные свойства), показывающих периодическую зависимость. На фоне общей периодической закономерности можно видеть ряд частных зависимостей и, иногда на первый взгляд неожиданных, изменений («аномалий»), которые в конечном счете определяются строением и свойствами атомов.

Периодическая система элементов

Наиболее распространенная форма периодической системы элементов представлена в табл. 7.

В основу этой таблицы положен период 8. Запись системы элементов на основе периода 18 представлена в таблицах I—VII (Приложение I). Обе

Таблица 7

Периодическая система элементов

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	0
1	^1H 1,0080								^2He 4,003
2	^3Li 6,940	^4Be 9,03	^5B 10,82	^6C 12,01	^7N 14,008	^8O 16,0000	^9F 19,000		^{10}Ne 20,183
3	^{11}Na 22,096	^{12}Mg 24,32	^{13}Al 26,97	^{14}Si 28,06	^{15}P 30,98	^{16}S 32,06	^{17}Cl 35,457		^{18}Ar 39,944
4	^{19}K 39,096	^{20}Ca 40,08	^{21}Sc 45,10	^{22}Ti 47,90	^{23}V 50,95	^{24}Cr 52,01	^{25}Mn 54,93	^{26}Fe 55,85	^{27}Co 58,94
4	^{29}Cu 63,57	^{30}Zn 65,38	^{31}Ga 69,72	^{32}Ge 72,60	^{33}As 74,91	^{34}Se 78,96	^{35}Br 79,916		^{28}Ni 58,69
5	^{37}Rb 85,48	^{38}Sr 87,63	^{39}Y 88,92	^{40}Zr 91,22	^{41}Nb 92,91	^{42}Mo 95,95	^{43}Tc 99	^{44}Ru 101,7	^{45}Rh 102,91
5	^{47}Ag 107,88	^{48}Cd 112,41	^{49}In 114,76	^{50}Sn 118,70	^{51}Sb 121,76	^{52}Te 127,61	^{53}I 126,92	^{46}Pd 106,71	^{36}Kr 83,7
5	^{55}Cs 132,91	^{56}Ba 137,36	$^{57}\text{La}^*$ 138,92	^{72}Hf 178,6	^{73}Ta 180,88	^{74}W 183,92	^{75}Re 186,31		^{54}Xe 131,3
6	^{79}Au 197,2	^{80}Hg 200,61	^{81}Tl 204,39	^{82}Pb 207,21	^{83}Bi 209,00	^{84}Po 210	^{85}At 211		
7	^{87}Fr 223	^{88}Ra 226,05	^{89}Ac 227,05	**					
<hr/>									
** 58—71 ряд		^{58}Ce 140,13	^{59}Pr 140,92	^{60}Nd 144,27	^{61}Pm 145	^{62}Sm 150,43	^{63}Eu 152,0	^{64}Gd 156,9	^{65}Tb 159,2
лантинидов		^{90}Th 232,12	^{91}Pa 231	^{92}U 238,07	^{93}Np 237	^{94}Pu 239	^{95}Am 241	^{96}Cm 242	^{97}Bk (249)
** 90—102 ряд		^{96}Cf (253)	^{99}Es (255)	^{100}Fm (256)	^{101}Md (251)	^{102}No (251)			

формы записи периодической системы были предложены еще Д. И. Менделеевым в «Основах химии». Вторая форма первоначально состояла из 17 групп, так как в то время не была известна группа благородных газов. При укороченной форме записи в одной и той же группе приходится размещать элементы в двух подгруппах А и В, образующих начиная с 4-го периода четные и нечетные ряды, возглавляемые щелочными и одновалентными тяжелыми металлами. В VIII группе элементы размещаются «триадами» и, кроме того, приходится вводить девятую («нулевую») группу. При более развернутой форме записи (табл. I Приложения I) все элементы А расположены

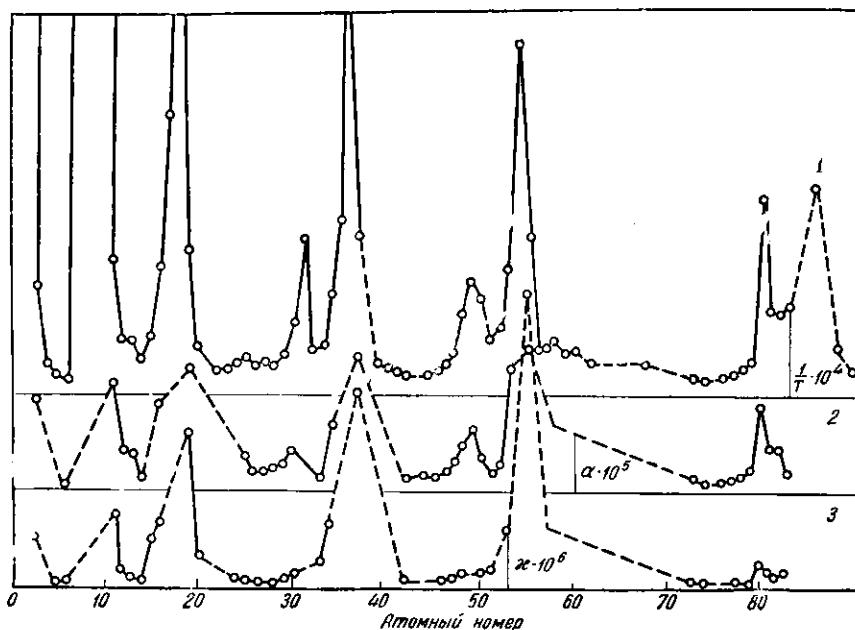


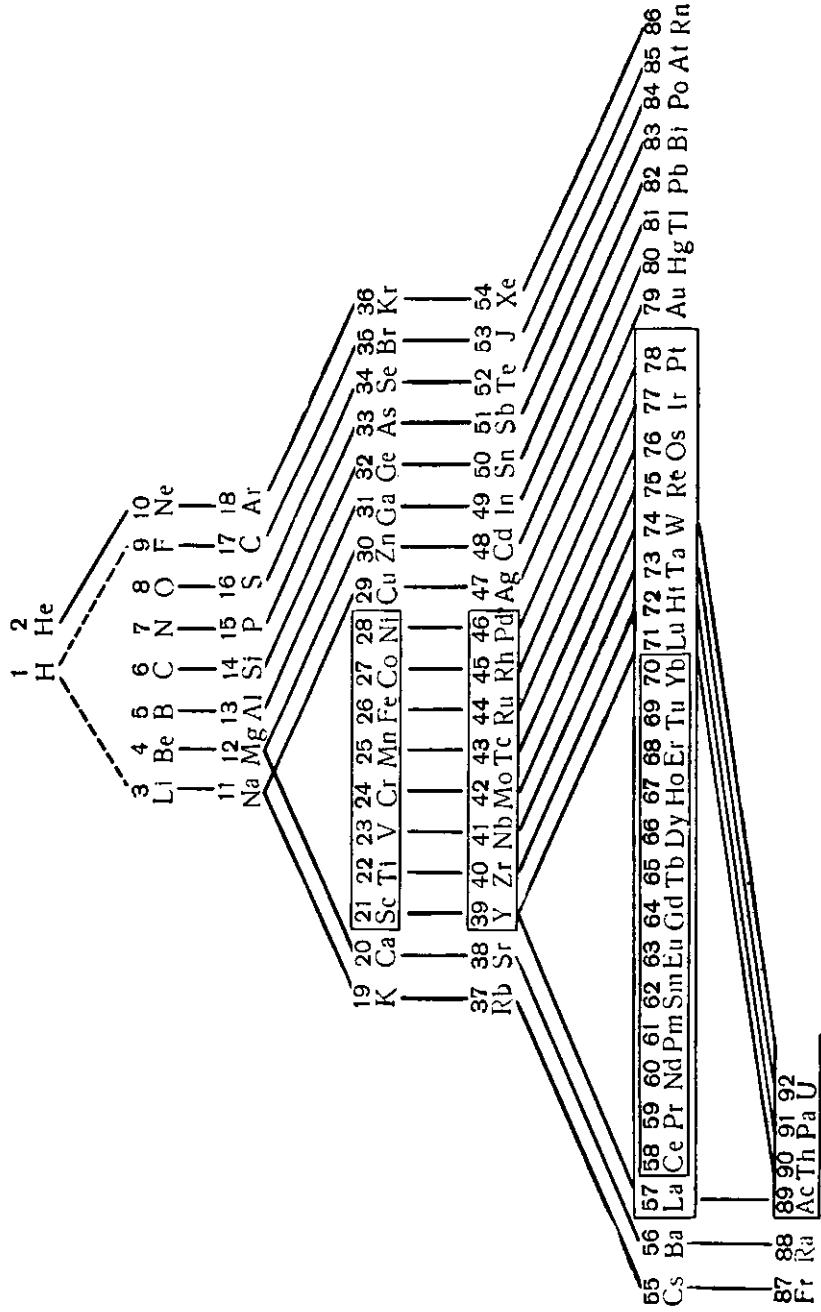
Рис. 35. Периодичность физических свойств: 1 — обратные температуры плавления $\frac{1}{T} \cdot 10^4$, 2 — коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^6$, 3 — коэффициент сжимаемости $\varkappa \cdot 10^6$ (для участков кривых, обозначенных пунктиром, достоверных сведений нет)

лагаются в левой части таблицы, а все элементы В — в правой части. Граница между элементами типа А и В в этом случае проходит левее колонки тяжелых одновалентных металлов Cu, Ag, Au. В обеих указанных формах записи таблицы Менделеева значительные группы элементов, такие, как лантаниды и актиниды, выносятся за пределы таблицы. Бор предложил наиболее соответствующую закономерностям электронного строения атомов форму записи периодической системы Менделеева в виде трапеции (табл. 8).

Элементы В-подгрупп располагаются в верхней и правой частях таблицы. Элементы, у атомов которых идет заполнение электронами d-состояний (переходные металлы), обведены одной рамкой. Элементы, у атомов которых идет заполнение f-состояний (редкоземельные металлы — лантаниды и тяжелые металлы из группы актинидов), обведены двойными рамками. Элементы-аналоги соединены линиями.

Таблица 8

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА (по Бору)



Металлы, металлоиды и химически инертные элементы

По способности образовывать прочные межатомные связи все элементы можно разделить на две неравные группы: химически инертные и химически активные элементы. К химически инертным элементам относятся группа благородных газов, состоящая из 6 элементов (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), в которой степень инертности уменьшается с увеличением порядкового номера.

Все остальные элементы способны образовывать соединения с более или менее прочными межатомными связями. По химическим свойствам эти элементы можно разделить на две также неравные группы: металлы и металлоиды. Все элементы А-подгруппы, то есть все элементы, расположенные левее колонки тяжелых одновалентных металлов Cu, Ag, Au (табл. I Приложения), включая лантаниды и актиниды, являются металлами. Для элементов В-подгрупп наблюдается постепенное изменение свойств от металлических к металлоидным, если в этой части таблицы Менделеева идти слева направо или снизу вверх. Наиболее типичными металлоидами является группа элементов в правом верхнем углу, то есть F, O, Cl. Ввиду постепенности переходов нельзя провести резкой границы между металлами и металлоидами. Эта граница проходит примерно по диагонали, проведенной от бора к йоду. Вблизи этой границы расположены элементы, обладающие типичными полупроводниковыми свойствами (Si, Ge, Se, Te). Распределение элементов на указанные группы в общем таково:

инертные	6
металлы	79
металлоиды	8
промежуточные	7

К промежуточным элементам, помимо указанных полупроводников, отнесены также H, B и C. В таблице Менделеева наиболее многочисленна группа металлов, содержащая около 80% всех элементов. Общее разделение элементов на указанные группы вытекает из особенностей электронного строения атомов этих элементов.

Периодический закон — основной закон природы

Периодический закон был открыт Д. И. Менделеевым в результате глубокого анализа химических и физических свойств элементов. В основу расположения элементов в определенном порядке Д. И. Менделеев взял атомный вес. Несмотря на то что в этой последовательности не доставало значительного числа элементов и для некоторых из них неправильно были определены атомные веса, основная закономерность — периодичность в изменении свойств — Д. И. Менделеевым была установлена, и он увидел в ней один из основных законов природы.

Глубокое убеждение в правильности вновь открытого закона проявилось в том, что Менделеев использовал его для исправления атомных весов и предсказания еще не открытых элементов. Для нескольких таких элементов им были указаны все основные свойства. Эти элементы с предсказанными Д. И. Менделеевым свойствами впоследствии действительно были открыты и он сам был свидетелем блестящего подтверждения ряда своих предвидений.

Из периодического закона вытекала необходимость перестановки некоторых элементов в нарушение последовательности возрастания атомного веса. В настоящее время известно три таких отклонения (18 Ar — 19 K, 27 Co — 28 Ni, 52 Te — 53 J). Атомный вес лишь приближенно пропорционален атомному номеру и указанные отклонения обусловлены существованием изотопов. Д. И. Менделеев пошел на эти отступления и расположил элементы в порядке, соответствующем убыванию атомного веса и возрастанию, как мы теперь знаем, атомного номера.

Периодический закон является одним из основных законов природы и описывает физико-химические свойства вещества во всей Вселенной: на Земле, на других планетах, в атмосферах Солнца и звезд, в частицах космической пыли и т. д. Посланцы далеких миров — метеориты, падающие на Землю, дают прямое подтверждение тождества совокупности элементов и свойств вещества в различных областях Вселенной. Спектры туманностей и звезд свидетельствуют о существовании в них хорошо известных элементов. Гелий, впервые обнаруженный на Солнце, впоследствии был открыт на Земле. Спектроскопически установлено образование в атмосфере Солнца ряда простейших радикалов, достаточно устойчивых при высоких температурах (C_2 , CH, CN, NH, OH, SiH, SiF, MgH). В атмосферах планет спектроскоп обнаруживает присутствие таких молекул, как молекулы углекислоты (Венера), метана (Сатурн, Уран, Нептун), аммиака (Юпитер) и т. д. На ближайшей к нам планете, Марсе, астроботаника предполагает существование более высоких физико-химических форм организации вещества — растений. Закон Д. И. Менделеева дает одно из первых обоснований гипотезы о возможности жизни на отдаленных

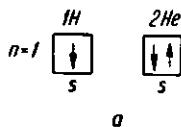
мирах. Отметим, что скажет одного научно-фантастического романа основан на использовании первыми космонавтами таблицы Менделеева в качестве ключа для расшифровки азбуки марсиан.

Многие крупные научные обобщения, как например космогоническая гипотеза Канта — Лапласа, имели лишь временное значение и представляли в истории науки один из проходящих этапов ее развития. Основной закон природы — открытый Д. И. Менделеевым периодический закон — является фундаментом естествознания и будет существовать вечно, как и сама Вселенная.

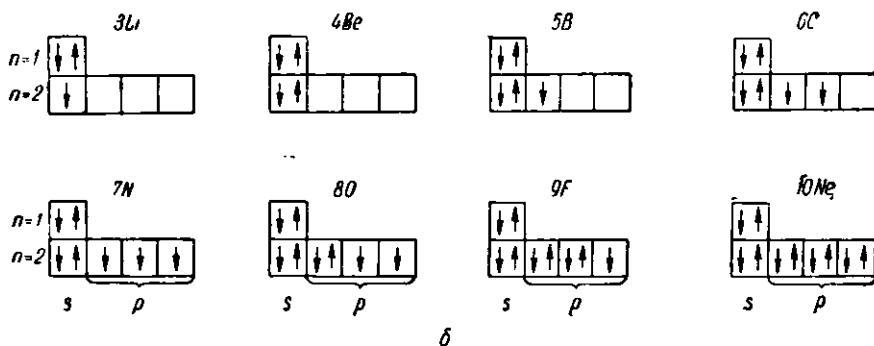
§ 6. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ АТОМОВ РАЗЛИЧНЫХ ГРУПП ЭЛЕМЕНТОВ

Элементы В-подгрупп

Наиболее простое строение имеют атомы самых легких элементов — водорода и гелия, у которых идет заполнение первого электронного слоя, состоящего из $1s$ -подгруппы (рис. 36, а). В атоме гелия эта подгруппа полностью заполняется и заканчивает первый период. У следующих элементов



a



b

Рис. 36. Электронное строение атомов элементов *a* — первого, *b* — второго периодов

начиная с лития, происходит заполнение следующей электронной группы, состоящей из двух подгрупп. Электронное строение атомов элементов второго периода показано на рис. 36, б. Заполнение s - и p -ячеек заканчивается у неона. В табл. 9 приведены формулы электронных конфигураций незаполненной валентной оболочки (верхняя строка) и термы атомов (нижняя строка) всех остальных элементов, содержащих только s - и p -электроны.

В последней колонке в соответствующих строках указаны формулы внутренних полностью заполненных групп. Валентными s - и p -электронами обладают атомы следующих элементов: щелочные металлы, щелочноземельные металлы и элементы В-подгрупп. Электронные конфигурации валентной оболочки у этих элементов меняются по простому закону. В атомах щелочных и щелочноземельных элементов происходит заполнение ns -ячеек. У элементов В-подгрупп идет последовательное заполнение сначала s -, а затем p -ячеек, как показано на вышеприведенных схемах. Электронные конфигурации положительных ионов совпадают с электронными конфигурациями атомов, лежащих на одну или на две группы влево (например, кон-

Таблица 9

Электронные конфигурации атомов с *s*- и *p*-валентными электронами

	<i>s</i>	<i>s²</i>	<i>s²p</i>	<i>s³p²</i>	<i>s³p³</i>	<i>s²p⁴</i>	<i>s²p⁵</i>	<i>s²p⁶</i>	
<i>n=2</i>									
3	Li ³	Be ⁴	B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹	Ne ¹⁰	1s ³
4	Na ¹¹	Mg ¹²	Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶	Cl ¹⁷	Ar ¹⁸	2s ² 2p ⁶
4	K ¹⁹	Ca ²⁰	Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵	3s ² 3p ⁶
5	Rb ³⁷	Sr ³⁸	Ag ⁴⁷	Cd ⁴⁹	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²	3d ¹⁰
6	Cs ⁵⁶	Ba ⁵⁹	Hg ⁵⁰	Tl ⁵¹	Pb ⁵²	Bi ⁵³	Po ⁵⁴	At ⁵⁵	4s ² 4p ⁶
7	Au ⁷⁹	Ra ⁸⁸	Fr ¹⁷						4d ¹⁰
	<i>2S_{1/2}</i>	<i>1S₀</i>	<i>2P_{1/2}</i>	<i>3P₀</i>	<i>4S_{3/2}</i>	<i>3P₂</i>	<i>2P_{3/2}</i>	<i>1S₀</i>	

фигурация иона Mg⁺ такая же, как у атома Na, у иона Mg⁺², как у атома Ne). Конфигурации отрицательных ионов такие же, как у атомов, расположенных на одну группу вправо (ион Cl⁻ имеет конфигурацию атома аргона).

Переходные металлы

В более сложных случаях, встречающихся в следующих периодах (переходные металлы, редкие земли, актиниды), теория пока не может однозначно указать распределение валентных электронов, обладающих близкими энергиями по подгруппам *d* и *s* или *f*, *d* и *s*. Для определения электронных конфигураций атомов используются опытные данные, в первую очередь спектроскопические.

На рис. 37 показано заполнение квантовых ячеек у элементов четвертого периода. В табл. 10 приведены электронные конфигурации и термы атомов элементов, у которых происходит застройка *d*-подгруппы.

Эти элементы выделяются по своим свойствам и образуют большую группу переходных металлов. Здесь проявляется близость *d⁰s²*, *d^{1+1s}* и *d¹⁺²-состояний*. Основным является первый случай, встречаю-

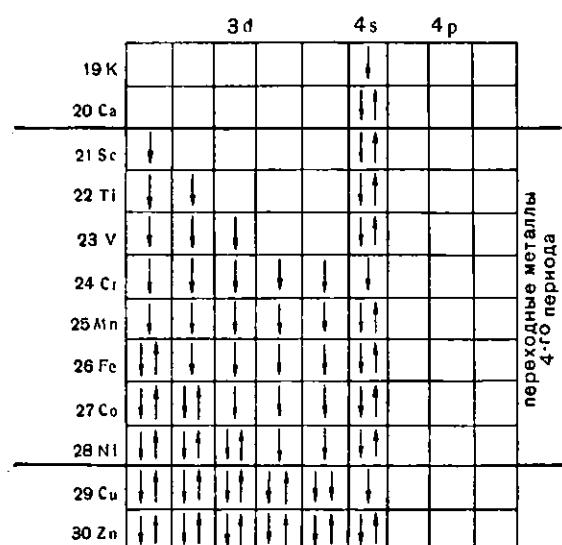


Рис. 37. Электронное строение атомов элементов четвертого периода

щийся у большинства переходных металлов. Атом Cr имеет конфигурацию *3d⁵4s*, когда один из *s*-электронов переходит на *3d*-уровень. При этом все *d*-ячейки у атома Cr оказываются однократно заполненными и атом приобре-

тает сферическую симметрию. Подобный переход осуществляется также у атома Cu и у металлов ряда палладия: Nb, Mo, Tc и Ru. Переход обоих

Таблица 10

Электронные конфигурации атомов переходных металлов
Группа никеля

Оболочка A_1^+	Sc^{21}	Ti^{22}	V^{23}	Cr^{24}	Mn^{25}	Fe^{26}	Co^{27}	Ni^{28}
	$3d^4s^2$ $^2D_{3/2}$	$3d^24s^2$ 3F_2	$3d^34s^2$ $^4F_{3/2}$	$3d^34s$ 7S_2	$3d^54s^2$ $^6S_{3/2}$	$3d^74s^2$ 5D_1	$3d^74s^2$ $^5F_{3/2}$	$3d^74s^2$ 5F_1

Группа палладия

Оболочка Kr^+	Y^{39}	Zr^{40}	Nb^{41}	Mo^{42}	Tc^{43}	Ru^{44}	Rh^{45}	Pd^{46}
	$4d5s^2$ $^2D_{3/2}$	$4d^25s^2$ 3F_2	$4d^15s$ $^5D_{1/2}$	$4d^55s$ 7S_2	—	$4d^75s$ 5F_3	$4d^85s$ $^4F_{9/2}$	$4d^{10}$ 1S_0

Группа платины

Оболочка Xe^+	La^{57}							
	$5d6s^2$ $^2D_{3/2}$							

Оболочка $Xe + 4f_{14}^+$	Lu^{71}	Hf^{72}	Ta^{73}	W^{74}	Re^{75}	Os^{76}	Ir^{77}	Pt^{78}
	$5d6s^2$ $^2D_{3/2}$	$5d^26s^2$ 3F_2	—	$5d^16s^2$ 5D_0	$5d^56s^2$ $^6S_{3/2}$	—	$5d^8$ $^5D_{5/2}$	$5d^9$ 5D_3

s -электронов на d -уровень происходит у Pd и Ir, атомы которых в основном состоянии имеют только d -электроны. Электронные конфигурации ионов переходных металлов не совпадают с электронными конфигурациями атомов, находящихся в соседних группах слева. Так, ион V^- имеет конфигурацию $3d^4$, а не $3d^24s^2$, как у атома Ti; ион Fe^{+2} $3d^64s^2$, а не $3d^54s^2$, как у Mn. Как отмечают Л. Д. Ландау и Е. М. Либшиц, все ионы, встречающиеся в естественном состоянии в кристаллах и растворах, содержат в валентных оболочках только d - или f - (но не s - и p -) электроны. Так, железо в растворах или ионных соединениях встречается только в виде ионов Fe^{+2} и Fe^{+3} с конфигурациями соответственно $3d^6$ и $3d^5$.

Лантаниды и актиниды

Электронные конфигурации лантанидов представлены в табл. 11 и на рис. 38. У этих элементов, начиная с церия, идет заполнение $4f$ -оболочки и происходит борьба за электроны между $4f$ - и $5d$ -состояниями.

Наименее точно известны электронные конфигурации атомов актинидов, в которых происходит борьба за распределение электронов по $5f$ -, $6d$ - и $7s$ -состояниям. В табл. 12 приведены электронные конфигурации, полученные на основании магнитных измерений и анализа химических свойств соединений тяжелых элементов.

Таблица 11

Электронные конфигурации нейтральных и однократно ионизированных атомов редкоземельных элементов

Элемент	Символ	Атомный номер	Нейтральный атом						Ионизированный атом, M^+ конфигурация и обозначение терма *
			конфигурация *				обозначение терма		
			4f	5s	5p	5d	6s		
Цезий	Cs	55	0	2	6	0	1	$^2S_{1/2}$	1S_0
Барий	Ba	56	0	2	6	0	2	1S_0	$^2S_{1/2}$
Лантан	La	57	0	2	6	1	2	$^2D_{3/2}$	$5d^2F_3$
Церий	Ce	58	(2)	2	6	0	2	3H_4	$4f^26s^4H_{7/2}$
Празеодим	Pr	59	(3)	2	6	0	2	4I_9	$4f^36s^5I_9^o$
Неодим	Nd	60	(4)	2	6	0	2	4I_7	$4f^46s^5I_{7/2}$
Прометий	Pm	61	((5)	2	6	0	2	6H_9	$4f^66s^5F_{1/2}$
Самарий	Sm	62	6	2	6	0	2	7F_0	$4f^76s^6S_3^o$
Европий	Eu	63	7	2	6	0	2	$^8S_{7/2}$	$4f^75d6s^{10}D_{5/2}$
Гадолиний	Gd	64	7	2	6	1	2	9D_2	
Тербий	Tb	65	((8)	2	6	1	2	$^{10}H_3$	
Диспрозий	Dy	66	((10)	2	6	0	2	$^{10}I_1$	
Гольмий	Ho	67	((11)	2	6	0	2	$^{10}I_1$	
Эрбий	Er	68	((12)	2	6	0	2	$^{10}H_3$	
Тулий	Tu	69	13	2	6	0	2	$^{12}F_{7/2}$	$4f^{13}6s^2F_4$
Иттербий	Yb	70	14	2	6	0	2	$^{13}S_0$	$4f^{14}6s^2S_{1/2}$
Лютесций	Lu	71	14	2	6	1	2	$^{13}D_{5/2}$	$4f^{14}6s^2S_0$
Гафний	Hf	72	14	2	6	2	2	$^{14}F_2$	
Тантал	Ta	73	14	2	6	3	2	$^{14}F_{9/2}$	

* Внутренние слои целиком заполнены и в таблице не показаны.

	4 f	5s	5 p	5 d	6s
55 Cs				$\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$	
56 Ba				$\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$
57 La				$\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$
58 Ce	$\downarrow\uparrow$			$\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$
59 Pr	$\downarrow\uparrow\downarrow$			$\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$
60 Nd	$\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow$			$\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$
61 Pm	$\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow$			$\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$
62 Sm	$\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow$				
63 Eu	$\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow$				\uparrow манс. d аналог Mn
64 Gg	$\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow$				$\downarrow\uparrow$
65 Tb	$\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow$			$\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$
66 Dy	$\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow$			$\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$
67 Ho	$\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow$			$\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$
68 Er	$\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow$			$\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$
69 Tu	$\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow$			$\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$
70 Yb	$\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow$				$\downarrow\uparrow$ манс. d
71 Lu	$\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow$				$\downarrow\uparrow$
72 Hf	$\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow$				$\downarrow\uparrow$
73 Ta	$\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow$				$\downarrow\uparrow$

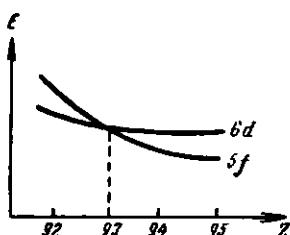
Рис. 38. Электронное строение лантанидов

Таблица 12

Электронные конфигурации атомов актинидов

Элемент	Z	$5f$	$5f - 6d$	$6s$	$6p$	$6d$	$7s$
Fr	87			2	6		1
Ra	88			2	6		2
Ac	89			2	6		2
Th	90			2	6	1	2
Pa	91			2	4	3	2
U	92			2	4	4	2
Np	93			2	4		2
Pu	94	5	5	2	4	1	2
Am	95	6		2	4	1	2
Cm	96	7		2	4	1	2
Bk	97	8		2	4	1	2
Cf	98	9		2	4	1	2

Наиболее точные цифры выделены жирным шрифтом. По магнитным данным перекрывание $6d$ - и $5f$ -уровней происходит при заполнении почти половины мест в $6d$ -подгруппе, когда $5f$ -уровень становится выгоднее $6d$ -уровня (рис. 39). Химические данные также указывают на различие свойств доурановых и заурановых элементов. Th, Ra и U более похожи на переходные металлы IVA, VA и VIA-подгрупп, чем на соответствующие лантаниды. Вопрос о строении валентной электронной оболочки атомов тяжелых элементов требует дальнейшей разработки.

Рис. 39. Положение $5f$ - и $6d$ -уровней

Задачи

1. Какова симметрия электронного облака заполненной p -подгруппы?
2. Какой вид имела бы таблица Д. И. Менделеева из 100 элементов в случае заполнения электронных уровней по схеме одноэлектронного атома? Чему был бы равен магнитный момент атома элемента с порядковым номером 100?

ГЛАВА III

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ МЕЖАТОМНОГО И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

§ 1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМОВ С ЭЛЕКТРОНАМИ

Потенциал ионизации атомов

Точки кривой первого потенциала ионизации атомов в зависимости от порядкового номера элемента (рис. 34) показывают значение энергии, необходимой для отрыва от атома одного из его периферийных электронов. Кривая имеет ясно выраженный периодический характер. Минимальными потенциалами ионизации (3—5 эв) обладают щелочные металлы, у атомов которых в валентной оболочке имеется только один электрон. Наибольший потенциал ионизации (24,5 эв) имеет гелий, у которого полностью застроен K-слой ($1s^2$ -группа), а также другие благородные газы. Атомы этих газов имеют в валентной оболочке 8-электронные конфигурации, состоящие из заполненных ns^2p^6 -подгрупп. Этим конфигурациям свойственна значительная устойчивость. По мере увеличения числа электронов в валентной оболочке атома потенциал ионизации возрастает. Это возрастание обусловлено увеличением заряда ядра, что повышает энергию взаимодействия электронов с ядром. Среднее расстояние электронов данной подгруппы от ядра приблизительно одинаково. Поэтому потенциал ионизации гелия почти в два раза больше, чем водорода. Небольшое снижение потенциала обусловлено эффектом экранирования ядра вторым s -электроном. На возрастающих участках кривой потенциала ионизации наблюдаются небольшие максимумы и минимумы, появление которых связано с более тонкими деталями строения электронной оболочки. Так, максимумы потенциалов ионизации двухвалентных элементов Be, Mg, Zn, Cd, Hg обусловлены тем, что у этих элементов заполняется s^2 -подгруппа и конфигурация из пары ns^2 -электронов обладает относительно более высокой устойчивостью. Степень устойчивости валентной пары s^2 -электронов возрастает с повышением порядкового номера, на что указывает увеличение глубины минимума при переходе к элементам B, Al, Ga, In и Tl, у которых начинается заполнение p -подгрупп. Глубина минимума Be—B составляет только 1,5 эв, тогда как для Hg—Tl около 4 эв*. При заполнении p -подгруппы наполовину (B—N) прочность связи электронов растет, а в начале заполнения второй половины p -состояний прочность связи несколько падает. На это указывают минимум у кислорода и площадка на участке кривой у серы. На участке кривой K—Zn хорошо видны две площадки, соответствующие заполнению первой половины и второй половины $3d$ -состояний. Заполнение первой половины $3d$ -состояний заканчивается у хрома, элемента с порядковым номером 24.

* Большой прочностью пары s^2 -электронов у тяжелых металлов объясняется уменьшение валентности, наблюдаемое в ряде соединений таллия от 3 до 1, свинца (и в меньшей степени олова) от 4 до 2 (см. табл. II приложения I). Этим, по-видимому, можно объяснить также малую энергию сублимации и низкую точку плавления ртути.

Энергия сродства к электрону

При приближении электрона к нейтральному атому между ними возникают силы взаимодействия, большей частью силы притяжения. Энергия взаимодействия изменяется с расстоянием по закону, отличному от закона Кулона, примерно как $\frac{1}{r^4}$. Как показывает решение уравнения Шредингера, при взаимодействии по закону Кулона в атоме образуется бесконечное число разрешенных уровней энергии. При взаимодействии по другому закону число образующихся уровней оказывается конечным и в частных случаях такие уровни могут отсутствовать. В последнем случае отрицательные ионы не образуются. Если же имеются устойчивые уровни, то атом стремится захватить лиший электрон и превратиться в отрицательный ион. В этих случаях энергия захвата электрона, называемая энергией сродства атома к электрону \mathcal{E} , положительна. Наибольшим сродством к электрону обладают атомы галоидов (табл. 13).

Таблица 13

Энергия сродства атомов к электрону

Атом	$\mathcal{E}, \text{ эв}$	Атом	$\mathcal{E}, \text{ эв}$
F	4,1	J	3,3
Cl	3,7	O	3,0
Br	3,6		

При захвате атомом галоида дополнительного электрона заполняется вакантное место в p -подгруппе и образуется замкнутая устойчивая 8-электронная конфигурация типа конфигурации внешней оболочки атома благородного газа. Значительным сродством к электрону обладает также атом кислорода. Присоединение второго электрона с образованием двухзарядного отрицательного иона кислорода O^{2-} уже невыгодно и требует значительной энергии. Отрицательное сродство к электрону по теоретическим оценкам имеют атомы благородных газов. Атомы металлов имеют незастроенные валентные оболочки. Многие из них обладают заметным сродством к электрону ($Li = 0,5$; $Na = 0,2$ эв); особенно значительно сродство к электрону у атомов тяжелых одновалентных металлов ($Cu \sim 1,0$; $Ag \sim 1,1$; $Au \sim 2,4$ эв).

Большим сродством к электрону обладают и некоторые многоатомные группы, образующие комплексные анионы, например NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} и т. д. В то же время у некоторых других многоатомных групп проявляется сродство к положительному заряду (протону), что имеет место, например, в хорошо известном ионе аммония NH_4^+ .

Электроотрицательность

При взаимодействии атомов существенное значение имеет их способность захватывать или отдавать валентный электрон. Эта способность характеризуется величиной, называемой электроотрицательностью. Электроотрицательность является относительной характеристикой. Так, атом В при взаимодействии с атомом А может захватывать у него электрон, и наоборот, при взаимодействии с атомом С — отдавать последнему свой электрон. В этом случае по величине электроотрицательности атомы располагаются в ряд

$A < B < C$. За приближенную меру электроотрицательности атома можно взять полусумму потенциала ионизации и энергии сродства к электрону $x = \frac{1}{2}(J + \mathcal{E})$ (табл. 14).

Таблица 14
Электроотрицательность атомов

H 2,1							
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	
K 0,8			Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8	
Rb 0,8						J 2,5	
Cs 0,8							

Если расположить элементы по электроотрицательности в ряд, то этот ряд начнется с наиболее электроположительных элементов, то есть наиболее склонных к образованию положительных ионов. Такими элементами являются щелочные металлы, обладающие малыми потенциалами ионизации и незначительными энергиями сродства. На другом конце рассматриваемого ряда окажутся наиболее электроотрицательные элементы, то есть наиболее расположенные к образованию отрицательных ионов. Такими элементами являются галоиды, обладающие значительными потенциалами ионизации и наибольшими энергиями сродства к электрону. В ряду элементов, расположенных по электроотрицательности, можно провести, правда несколько условно, границу, отделяющую электроотрицательные элементы — металлы от электроотрицательных элементов — металлоидов. Эта граница, разделяющая элементы на две основные группы, проводится по химическим признакам. Один из таких признаков состоит в том, что в большинстве химических соединений типа солей металлы образуют положительные ионы (катионы), а металлоиды — отрицательные ионы (анионы).

§ 2. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СИЛ МЕЖАТОМНОГО ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯ

Электрическая природа сил взаимодействия

При сближении атомов A и B между ними начинается взаимодействие. Задача о взаимодействии, даже в случае простейших атомов, весьма сложна, так как приходится рассматривать взаимное поведение нескольких частиц

(ядер и электронов). При формулировке этой задачи необходимо учитывать волновые свойства микрочастиц, в первую очередь электронов, и решать приближенными методами соответствующее уравнение Шредингера. В общем случае можно сказать, что если энергия взаимодействующих атомов А и В меньше суммарной энергии изолированных атомов, то между атомами преобладают силы притяжения и эти атомы образуют устойчивую молекулу АВ. Указанное взаимодействие описывается простейшим уравнением химической реакции $A + B = AB$.

Если при сближении атомов энергия системы возрастает, то между атомами преобладают силы отталкивания, и образование устойчивой молекулы в этом случае невозможно.

Рассмотрим природу энергии химического взаимодействия. Между атомами могут действовать гравитационные, магнитные и электрические силы. Потенциальная энергия гравитационного взаимодействия ничтожно мала. Для наиболее тяжелых атомов с атомным весом 250

$$U_{\text{грав}} = -K \frac{(m_H A)^3}{r} = -6,7 \cdot 10^{-8} \frac{(1,66 \cdot 250)^3 \cdot 10^{-48}}{3 \cdot 10^{-8}} \text{ эрг} = \\ = 3,9 \cdot 10^{-44} \text{ эрг} = -2,4 \cdot 10^{-32} \text{ эв}, \quad (\text{III.1})$$

где K — гравитационная постоянная и m_H — масса атома водорода. За счет сил гравитации образование молекулы и кристаллов невозможно.

Для оценки магнитной энергии найдем энергию взаимодействия двух элементарных магнитных диполей, равных магнетону Бора и находящихся на расстоянии в 3 Å:

$$U_{\text{магн}} = -\frac{2M_B^2}{r^3} = -2 \frac{(0,928 \cdot 10^{-20})^2}{27 \cdot 10^{-34}} \text{ эрг} = \\ = -7 \cdot 10^{-6} \text{ эв} = -0,2 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}. \quad (\text{III.2})$$

Эта энергия значительно больше гравитационной и в отдельных случаях доступна измерению. Так, в ферромагнитном кристалле магнетита (Fe_3O_4) магнитная энергия, по опытным данным, $\sim 0,1 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$. Однако и магнитная энергия значительно меньше средней энергии связи атомов в молекулах и кристаллах.

Электростатическая энергия взаимодействия двух элементарных электрических зарядов, находящихся на расстоянии 3 Å

$$U_{\text{эл.стат}} = -\frac{e^2}{r} = -\frac{(4,8 \cdot 10^{-10})^2}{3 \cdot 10^{-8}} = 8 \cdot 10^{-13} \text{ эрг} = \\ = -5 \text{ эв} \approx -220 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}, \quad (\text{III.3})$$

соответствует по порядку величины энергии химической связи, представляющей собой энергию электрического взаимодействия атомов. Энергия химической связи по величине такова же, как средняя энергия связи периферийных электронов в атомах. Химическая связь осуществляется периферийными электронами атомов, называемых валентными электронами. Способность атома принимать участие в химическом взаимодействии характеризуется его валентностью.

Три основных типа химической связи

Как указывалось выше, химически активные элементы делятся на две основные группы: металлы и металлоиды, атомы которых обладают соответственно электроположительными (+) и электроотрицательными (—)

свойствами. Химическое взаимодействие осуществляется между атомами, принадлежащими как к одинаковым, так и к разным группам. Трем различным типам сочетаний атомов в зависимости от их электроотрицательности (—), (++) , (+—) соответствуют три основных типа химической связи: ковалентная, металлическая и ионная (табл. 15).

Таблица 15
Основные типы химической связи

Химическая природа взаимодействующих атомов	Характеристика связи по полярности	Типы химической связи	Символическое обозначение
Металлоид — металлоид	гомополярная	ковалентная	— —
Металл — металл	гомополярная	металлическая	++
Металл — металлоид	гетерополярная	ионная	+ —

Электрическая природа взаимодействия во всех этих случаях сохраняется. Однако характер взаимодействия вследствие различия электронного строения атомов разных групп существенно меняется. Различие в характере химического взаимодействия проявляется в значительном изменении физико-химических свойств соответствующих простых и сложных по составу веществ.

Особенностью электронного строения атомов металлов является частичное заполнение внешней (валентной) оболочки. Так, у атомов щелочных металлов, которыми начинаются новые периоды в таблице Д. И. Менделеева, в валентной оболочке имеется один *s*-электрон. Соседние *p*-уровни остаются свободными (рис. 40, а). У атомов щелочноземельных металлов, а также атомов переходных металлов, включая редкоземельные и тяжелые металлы, стоящие в конце таблицы Менделеева, в валентной оболочке частично заполняются соответственно *s*, *p*, *d* и *f*-подуровни; значительная часть этих подуровней остается свободной.

Особенностью электронного строения атомов металлоидов является значительное заполнение валентной оболочки, в которой остается только небольшое число незанятых уровней. Так, у атомов галоидов в *s*—*p*-оболочке вакантен только один уровень (рис. 40, б). У элементов подгруппы кислорода остаются два свободных уровня, а у элементов подгруппы азота — три уровня. У элементов подгруппы углерода *s*—*p*-оболочка заполнена наполовину. У каждого атома в этой оболочке имеется 4 электрона и остаются свободными 4 уровня. Следующие незанятые энергетические уровни у атомов металлоидов лежат слишком высоко по сравнению с величиной энергии химической связи и их использование при обобществлении электронов, происходящем при сближении атомов, энергетически невыгодно.

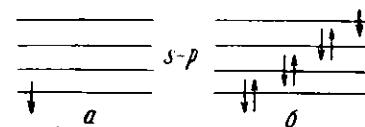


Рис. 40. Заполнение валентной оболочки у атомов щелочных металлов и галоидов

Промежуточные типы химической связи

Основные типы химической связи, указанные в табл. 15, описывают предельные случаи химического взаимодействия. В действительности возможно большое число переходных промежуточных типов связи в зависимости от природы и различия электроотрицательности реагирующих атомов.

В молекулах и кристаллах, образованных одинаковыми атомами (гомополярные связи), в результате обобществления валентных электронов и движения их по орбитам, охватывающим несколько ядер, в большинстве случаев устанавливается симметричное распределение плотности валентных электронов между соседними ядрами. В молекулах и кристаллах, образованных атомами, отличающимися по электроотрицательности (гетерополярная связь), центр тяжести электронного облака перемещается в сторону более электроотрицательного атома. При большом различии электроотрицательностей валентный электрон электроположительного атома почти полностью переходит в оболочку электроотрицательного атома. В этом случае образуется соединение с предельно ионной связью.

Структурные характеристики связей и распределение электронной плотности

Валентное состояние какого-либо атома в химических связях может быть различным. Эти различия касаются: 1) числа валентных электронов, участвующих в связях (различные валентности атомов углерода, серы, железа, свинца и т. д.); 2) числа и кратности связей, образуемых данным атомом с соседними атомами; 3) конфигурации связей (например, пирамидальные и плоские связи, образуемые атомом азота); 4) перераспределения плотности валентных электронов и степени полярности связей. Свойства соединений зависят от указанных особенностей химических связей, поэтому знание характера химического взаимодействия имеет большое значение. Изучение свойств химических соединений, в особенности электрических, магнитных, оптических, дает важный материал для характеристики связи и понимания природы химического взаимодействия. Особо важное значение имеют структурные исследования, позволяющие установить структурные характеристики связей: конфигурации, валентные углы и межатомные расстояния. Конфигурации определяют координационное число k , то есть число непосредственно связанных атомов, и симметрию распределения связей, задаваемую валентными углами. Валентные углы существенны для определения типа гибридизации орбит валентных электронов. Межатомные расстояния важны для определения кратности связей и степени их полярности. Точное определение межатомных расстояний возможно с помощью структурных методов, а также спектроскопии, радиоспектроскопии, магнитного ядерного резонанса. Последние методы начинают широко применяться для исследования строения молекул и кристаллов.

Помимо структурных характеристик, методы рентгено- и электронографии позволяют определять тонкие детали перераспределения электронной плотности, обусловленные различием электроотрицательностей атомов. Это перераспределение может привести к возбуждению новых валентных состояний и делает связь в большей или меньшей степени полярной. Сведения о полярности связей можно получить с помощью исследования парамагнитного электронного резонанса и, в некоторых случаях, рентгеноспектральных исследований.

§ 3. КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Перекрывание волновых атомных функций

Рассмотрим атомы a и b , ядра которых находятся соответственно в точках A и B (рис. 41) на прямой CC' . Пусть ψ_a^{nlm} и $\psi_b^{n'l'm'}$ — волновые функции, описывающие поведение валентных электронов в этих атомах. Вероятность

нахождения электрона на расстоянии r от ядра в тонком сферическом слое с радиусами ограничивающих сфер r и $r + dr$ определяется, согласно (II, 47), сферической плотностью $\sigma(r) = R^2(r)r^2dr$, где $R(r)$ — радиальная часть волновой функции. На рис. 41 показан вид функций радиального распределения электронной плотности для $2s$ (атом a) и $2p$ (атом b) электронов.

Положение главного максимума кривых $\sigma(r)$ определяет среднее расстояние, на котором наиболее вероятно найти электрон в атоме. Среднее расстояние электрона в атоме (соответствующее радиусу боровской орбиты в старой трактовке) определяет в основном его энергию. Для атомов a и b главные максимумы находятся на расстоянии r_a и r_b от соответствующих ядер. Величины r_a и r_b можно назвать атомными радиусами с в о б о д н ы х атомов. Для всех атомов в таблице Менделеева эти атомные радиусы распологаются в сравнительно узком интервале от 0,53 Å для самого легкого атома водорода до $\sim 1,5$ Å для многоэлектронных атомов. С возрастанием r

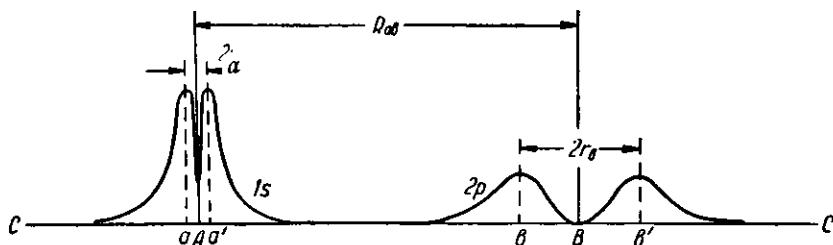


Рис. 41. Радиальное распределение электронной плотности атомов a и b

кривые $\sigma(r)$ быстро спадают по экспоненциальному закону и асимптотически приближаются к оси абсцисс.

Межатомным расстоянием назовем расстояние R_{ab} между ядрами атомов. Пока межатомное расстояние в несколько раз превосходит сумму атомных радиусов, атомы, как электрически нейтральные системы, не взаимодействуют друг с другом. При сближении атомов на расстояния порядка суммы атомных радиусов начнется п е р е к р ы в а н и е волновых функций этих атомов. В первую очередь перекрываются волновые функции периферийных электронов. Сильное возмущение движения этих электронов (называемых в а л е н т н ы м и электронами) под влиянием полей соседних атомов начинается при перекрывании главных максимумов, то есть при сближении атомов на расстояния

$$R_{ab} \sim r_a + r_b. \quad (\text{III},4)$$

В моменты, когда валентные электроны обоих атомов находятся в межъядерном пространстве, электрические поля, действующие на эти электроны со стороны обоих атомов, примерно одинаковы и оказывается возможным обобществление валентных электронов обоих атомов. Это значит, что характер движения валентных электронов изменяется по сравнению с их движением в свободных атомах. Валентные электроны начинают двигаться в поле обоих атомов. Движение обобществленных электронов в этом случае будет описываться новой обобщенной волновой функцией ψ , которую назовем м о л е к у л я р н о й волновой функцией. Обобществление валентных электронов сопровождается перераспределением электронной плотности и изменением энергии системы \mathcal{E} по сравнению с суммарной энергией обоих атомов $\mathcal{E}_a + \mathcal{E}_b$. Квантовый характер системы из двух и большего числа атомов сохранится. Так же, как и в атомах, это проявляется в дискретности энергетических уровней системы.

Если перекрывание волновых функций сопровождается понижением энергии системы $\mathcal{E} < \mathcal{E}_a + \mathcal{E}_b$, то между атомами должны возникнуть силы притяжения, которые при дальнейшем сближении атомов сменятся быстро возрастающими силами отталкивания ядер. При некотором расстоянии между ядрами, соответствующем минимуму энергии системы $\mathcal{E}_{\min} = E$, силы притяжения уравновесятся силами отталкивания. Это отвечает равновесию системы и означает, что возникла молекула, качественно отличающаяся от исходной совокупности двух атомов.

Молекула не является аддитивной суммой составляющих ее атомов. Возникновение качественно новых веществ при взаимодействии атомов хорошо известно из богатого опыта химии. Так, например, при взаимодействии двух химически весьма активных веществ — щелочного металла натрия и ядовитого газообразного хлора — возникает новое вещество, химически инертное, — хлористый натрий (поваренная соль), свойства которого совершенно непохожи на свойства исходных компонентов. Взаимные влияния атомов в молекулах, как важное проявление особенностей химического взаимодействия, были отмечены выдающимся русским химиком А. М. Бутлеровым в конце прошлого века, задолго до развития современной теории атома.

Силы притяжения, возникающие при сближении атомов и перекрывании их волновых функций, называемые часто силами сцепления, являются силами химического сродства, или силами химической связи. Радиус действия этих сил в первом приближении определяется суммой радиусов свободных атомов и лежит в пределах от ~ 1 до 3 Å. Энергия химической связи (энергия сцепления) равна разности энергий свободных атомов и энергии молекулы ($\mathcal{E}_a + \mathcal{E}_b$) — \mathcal{E}_{\min} . Если эта разность положительна, то образование молекулы АВ из свободных атомов сопровождается выделением энергии. В этих условиях можно наблюдать химическую реакцию $A + B = AB^*$.

Уравнение Шредингера для системы атомов

Молекулы и кристаллы представляют собой совокупности ядер и электронов. Будем обозначать ядра большими буквами, а электроны — малыми буквами латинского алфавита. На рис. 42 показано расположение ядер и электронов для некоторого момента времени. Радиусы-векторы R_{jk} , соединяющие ядра друг с другом, обозначены жирными линиями, совокупность этих радиусов-векторов образует скелет молекулы или кристалла. Радиусы-векторы r_{ik} , соединяющие электроны с ядрами, обозначены тонкими линиями, а радиусы-векторы r_{ik} , соединяющие электроны друг с другом, — пунктирными. Будем рассматривать стационарные состояния системы, описываемые уравнением Шредингера, не содержащим времени

$$\hat{H}\psi = \mathcal{E}\psi, \quad (\text{III},5)$$

* Образуются ли при указанных условиях устойчивые молекулы соединения АВ или нет, зависит от энергии связи в молекулах (или кристаллах) компонентов. Если образование молекул и кристаллов чистых компонентов сопровождается большим выигрышем энергии, то более устойчивому состоянию отвечает гетерогенная смесь компонентов А + В (или гомогенная смесь соответствующих газов). В некоторых случаях, когда образование молекул соединения более выгодно, чем образование молекул компонентов, все же система может представлять смесь газов и длительное время находиться в метастабильном состоянии, если для начала реакции необходимо затратить энергию, превышающую среднюю тепловую энергию молекул (например, гремучая смесь водорода и кислорода).

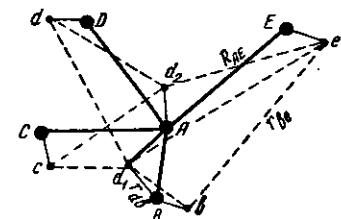


Рис. 42. Система ядер и электронов

где \widehat{H} — оператор Гамильтона системы

$$H = K + U. \quad (\text{III},6)$$

Здесь \widehat{K} — оператор кинетической энергии системы, а U — ее потенциальная энергия. Оператор кинетической энергии для рассматриваемой системы можно записать в виде

$$-\widehat{K} = \frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_J \frac{1}{M_J} \nabla_j^2 + \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \sum_i \nabla_i^2. \quad (\text{III},7)$$

Здесь M_J — масса J -го ядра, m — масса электрона.

Потенциальная энергия системы равна ее общей электростатической энергии

$$U = -\frac{e^2}{2} \sum_i \sum_K \frac{Z_K}{r_{iK}} + \frac{e^2}{2} \sum_i \sum_k \frac{1}{r_{ik}} + \frac{e^2}{2} \sum_J \sum_K \frac{Z_J Z_K}{R_{JK}}, \quad (\text{III},8)$$

где Z_J , Z_K — заряды соответствующих ядер. Коэффициент $\frac{1}{2}$ в (8) берется потому, что каждый радиус-вектор при двойном суммировании подсчитывается дважды. Первый член в (8) — энергия притяжения электронов к ядрам; второй и третий члены — энергии отталкивания соответственно электронов и ядер. Вводя (7) и (8) в (5), получаем в общем виде уравнение Шредингера для системы

$$\begin{aligned} & \sum_J \frac{1}{M_J} \nabla_j^2 \psi + \frac{1}{m} \sum_i \nabla_i^2 \psi + \frac{8\pi^2}{\hbar^2} (\mathcal{E} + \\ & + \frac{e^2}{2} \sum_i \sum_K \frac{Z_K}{r_{iK}} - \frac{e^2}{2} \sum_i \sum_k \frac{1}{r_{ik}} - \frac{e^2}{2} \sum_J \sum_K \frac{Z_J Z_K}{R_{JK}}) \psi = 0, \end{aligned} \quad (\text{III},9)$$

где ψ — полная волновая функция системы, зависящая от координат всех частиц системы

$$\begin{aligned} \psi = & \psi(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2; \dots; x_i, y_i, z_i, \dots; \\ & X_1, Y_1, Z_1, \dots; X_J, Y_J, Z_J, \dots), \end{aligned}$$

где x_i , y_i , z_i — координаты i -го электрона, X_J , Y_J , Z_J — координаты J -го ядра. Если на волновую функцию молекулы ψ наложить ограничения, вытекающие из ее физического смысла (непрерывность, конечность, однозначность), то уравнение (9), подобно уравнению Шредингера для атома водорода, имеет решения только при строго определенных дискретных значениях параметра уравнения \mathcal{E} . Эти значения определяют уровни энергии молекулы (кристалла). Квадрат модуля волновой функции определяет вероятность нахождения частиц в различных областях системы.

Большое различие масс электронов и ядер и соответствующее различие их инерции приводит к тому, что характер движения электронов и ядер существенно отличен. В молекулах и кристаллах, как и в атомах, электроны совершают поступательно-вращательное движение, тогда как ядра, которые в атомах можно было считать покоящимися, совершают колебательные движения около положений равновесия. За промежуток времени, в течение которого электроны успевают совершить большое число оборотов вокруг ядер, ядра смещаются очень мало. Силы, действующие на ядра, можно усреднить и считать постоянными. При равновесии системы эти силы обращаются в нуль, что соответствует равновесному положению ядер. При смещении из положений равновесия на ядра начинают действовать возвращаю-

щие силы, стремящиеся вернуть ядра в положения равновесия. При малых смещениях эти силы пропорциональны смещениям. Под влиянием этих сил ядра совершают гармонические колебания с амплитудами малыми по сравнению с межъядерными расстояниями и частотами v порядка 10^{13} сек⁻¹. За расстояния между ядрами в молекулах и кристаллах примем расстояния между их положениями равновесия. Колебательные движения ядер являются квантованными. Благодаря наличию нулевой энергии у квантового вибратора ядра никогда, даже при абсолютном нуле температуры, не покоятся в положениях равновесия.

Конфигурация атомных ядер в молекуле или кристалле с течением времени не меняется

$$R_{jk} = \text{const} \dots, \quad (\text{III}, 10)$$

что позволяет говорить об определенной атомной структуре молекулы или кристалла. Атомную структуру проще всего задать, если выделить векторы, соединяющие ближайшие ядра (атомы). Эти векторы соответствуют линиям химических связей и показывают, какие атомы непосредственно связаны друг с другом. Совокупность линий связей образует, как правило, жесткий каркас молекулы (кристалла). В пределах этого каркаса двигаются электроны. Электроны атомных остовов двигаются вокруг собственных ядер, тогда как обобществленные валентные электроны в своем движении охватывают несколько ядер. В результате стационарного движения электронов в молекуле (кристалле) устанавливается определенное распределение электронной плотности, характер которого существен для определения свойств молекулы (кристалла). Так, например в гетерополярных соединениях вследствие перераспределения электронной плотности обычно возникают электрические дипольные моменты, что обуславливает особые электрические свойства соответствующих веществ. Конфигурация атомных ядер и распределение электронной плотности в молекуле (кристалле) определяют ее строение (иногда называемое химическим строением).

Атомное строение вещества можно установить опытным путем с помощью структурных методов исследования (рентгено-, электроно-, нейтронография) и изучения магнитных, электрических, оптических и других свойств соответствующих молекул и кристаллов. Поэтому при рассмотрении вопросов межатомного взаимодействия будем опираться на опытные данные и атомную структуру считать известной. Это тем более целесообразно, что в ряде случаев имеют место изомерия, аллотропия и полиморфизм, то есть возможновение различных структурных типов при одном и том же химическом составе.

Изложенное показывает возможность упрощения уравнения (9). Соотношение (10) приводит к тому, что дифференциальная часть уравнения (9), относящаяся к ядрам и выражаемая первым членом, обращается в нуль. Последний член в скобках, выражющий энергию электростатического отталкивания ядер, представляет собой некоторую константу

$$\frac{e^2}{2} \sum_j \sum_k \frac{Z_j Z_k}{R_{jk}} = C = \text{const}. \quad (\text{III}, 11)$$

Таким образом, в уравнении Шредингера для молекул и кристаллов можно сохранить только члены, относящиеся к электронной части:

$$\nabla_i \cdot \nabla_i \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(\mathcal{E} + \frac{e^2}{2} \sum_i \sum_k \frac{Z_k}{r_{ik}} - \frac{e^2}{2} \sum_i \sum_k \frac{1}{r_{ik}} \right) \psi = 0. \quad (\text{III}, 12)$$

Соответственно упростится и молекулярная волновая функция, которая будет теперь функцией только координат электронов:

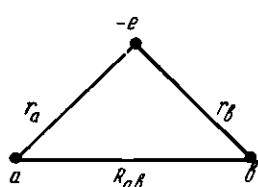
$$\psi = \psi(x_1, y_1, z_1; \dots, x_i, y_i, z_i, \dots). \quad (\text{III},13)$$

Отметим, что отброшенная в выражении потенциальной энергии константа С — энергия отталкивания ядер — в дальнейшем, при расчете полной энергии \mathcal{E} , должна быть опять учтена, так как полные потенциальные энергии молекул и кристаллов нормируются таким образом, что при бесконечном удалении частиц друг от друга $U=0$.

Несмотря на упрощения, уравнение (12) настолько сложно, что из-за математических трудностей его невозможно решить. Для простейшего случая молекулярного иона водорода H^+ (рис. 43), содержащего 3 частицы: 2 протона и 1 электрон, уравнение (12) принимает вид:

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} \left(\mathcal{E} + \frac{e^2}{r_a} + \frac{e^2}{r_b} \right) \psi = 0. \quad (\text{III},14)$$

Рис. 43. Молекулярный ион водорода



Однако и для этого уравнения простейшей молекулы, по указанной причине, неизвестно точное решение. Поэтому большое значение приобретают приближенные методы решения задачи о межатомном взаимодействии.

Вариационный метод

Умножим обе части уравнения (5) на ψ^* и проинтегрируем по всему объему. Тогда для энергии системы получим выражение

$$\mathcal{E} = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int |\psi|^2 d\tau}. \quad (\text{III},15)$$

В этом выражении H — гамильтониан системы — известен, и для вычисления энергии нужно знать волновую функцию ψ . Поскольку точный вид этой функции не может быть найден прямым решением уравнения Шредингера, попробуем подобрать приближенные значения молекулярной волновой функции, исходя из общих физических условий задач.

Лучшей приближенной молекулярной функцией ψ из данного класса функций будем считать ту, для которой значение полной энергии системы, находимой по формуле (15), наименьшее. Минимальное значение энергии системы найдем, варьируя \mathcal{E} по параметру, характеризующему выбранный класс волновых функций. Варьирование энергии системы может быть продолжено дальше, путем введения новых физически разумных параметров, улучшающих выбранное приближенное выражение волновой функции. Метод последовательных приближений имеет смысл применять до тех пор, пока минимальное значение энергии системы практически не перестанет изменяться. Вариационные методы ранее были применены для решения ряда задач классической механики и оптики.

Для применения вариационного метода в рассматриваемом случае необходимо найти приближенное выражение молекулярной волновой функции. В достаточно общем виде это можно сделать с помощью метода атомных орбит (Гейтлера — Лондона) или метода молекулярных орбит (Хунда — Мулликена — Герцберга).

Метод атомных орбит

Обозначим атомы, образующие молекулу, буквами

$$a, b, \dots, i, \dots, n. \quad (\text{III},16)$$

Валентные электроны атомов обозначим цифрами

$$1, 2, \dots, k, \dots, n.$$

Для простоты рассмотрим случай одновалентных атомов, число которых равно числу валентных электронов. Растигнем молекулу так, чтобы образующие ее атомы удалились

друг от друга на достаточно большие расстояния, когда взаимодействием между ними можно пренебречь. Поведение валентных электронов в атомах в этом состоянии, которое примем за начальное состояние системы, описывается невозмущенными атомными волновыми функциями

$$\psi_a(1), \psi_b(2), \dots, \psi_k(K), \dots \psi_n(n). \quad (\text{III},17)$$

Валентный электрон каждого атома связан с данным атомом. Волновая функция совокупности невзаимодействующих атомов ψ_1 равна произведению атомных волновых функций:

$$\psi_1 = \psi_a(1) \psi_b(2) \dots \psi_k(K) \dots \psi_n(n) = \prod_{k=1}^n \psi_k(K). \quad (\text{III},18)$$

Учитывая вероятностную трактовку волновой функции, формулу (18) можно рассматривать как следствие теоремы о вероятности сложного события, равной произведению вероятностей составляющих независимых событий. Справедливость этой формулы легко проверить с помощью подстановки ее в уравнение Шредингера для совокупности атомов, гамильтониан которого равен сумме гамильтонианов атомов $H = H_1 + H_2 + \dots$, а полная энергия равна сумме полных энергий атомов $E = E_1 + E_2 + \dots$

При сближении атомов и образовании молекулы произойдет обобществление валентных электронов. Валентные электроны будут двигаться в поле нескольких атомов. Электрон, первоначально принадлежащий первому атому, через некоторое время окажется вблизи второго атома, затем третьего и т. д. К первому атому на место ушедшего от него валентного электрона придет электрон, принадлежавший ранее другому атому. В результате произойдет перераспределение валентных электронов, которое будет описываться волновой функцией ψ_2 , аналогичной (18), но с переставленными электронами:

$$\psi_2 = \psi_a(2) \cdot \psi_b(1) \dots \psi_k(l) \dots \psi_n(K) = \prod_{k=1}^n \psi_k(l). \quad (\text{III},19)$$

Соответственно новым распределениям валентных электронов между атомами получим ряд молекулярных волновых функций, отличающихся друг от друга перестановками валентных электронов. Таким образом, молекула описывается набором молекулярных волновых функций:

$$\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_m, \dots, \quad (\text{III},20)$$

каждая из которых является частным приближенным решением уравнения Шредингера для молекулы. Приближенность связана с тем, что эти решения учитывают только факт обобществления валентных электронов, «обмен электронов», и не учитывают возмущения атомных волновых функций ψ_k под взаимным влиянием атомов, поскольку в (18) введены невозмущенные атомные волновые функции.

Общее решение уравнения Шредингера можно записать в виде

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \dots + c_m \psi_m + \dots + c_N \psi_N, \quad (\text{III},21)$$

где постоянные коэффициенты $c_1, c_2, \dots, c_m \dots$ определяют участие каждой из функций (20) в общем решении. Значения этих коэффициентов можно найти вариационным методом.

Метод молекулярных орбит

Молекулярная волновая функция ψ , называемая часто «молекулярной орбитой», описывает движение электрона в общем поле двух атомов a и b . В районе атома a электрон испытывает преимущественное действие ядра этого атома и окружающих ядро электронов. Поэтому молекулярная функция ψ должна быть похожа на атомную функцию ψ_a . В районе атома b электрон испытывает преимущественное действие ядра атома b и окружающих это ядро электронов. Следовательно, функция ψ должна быть похожа на атомную функцию ψ_b . Обоим требованиям можно удовлетворить, приняв в первом приближении, что молекулярная волновая функция ψ является суперпозицией (наложением) невозмущенных атомных функций, взятых с соответствующим весом:

$$\psi = c_a \psi_a + c_b \psi_b = N(\psi_a + \lambda \psi_b), \quad (\text{III},22)$$

где c_a и c_b — постоянные коэффициенты, характеризующие долю участия каждой из атомных орбит. Эти коэффициенты можно выразить через постоянные N и λ . Волновые функции вида (22) описывают движение как валентных электронов, так и электронов атомных остовов. В последнем случае надо принять для остова атома a $c_b = 0$, а для остова атома b

$c_a = 0$. При этом молекулярные функции переходят в соответствующие атомные функции. Коэффициенты c_a и c_b в общем случае связаны соотношением

$$c_a^2 + c_b^2 + 2c_a c_b S = 1 \quad (\text{III},23)$$

и соответственно N и λ .

$$N = (1 + \lambda^2 + 2\lambda S)^{-\frac{1}{2}}, \quad (\text{III},24)$$

которые получаются из условия нормировки молекулярной волновой функции $\int |\psi|^2 dr = 1$. В формулы (23) и (24) входит величина S

$$S = \int \psi_a \psi_b dr, \quad (\text{III},25)$$

называемая интегралом перекрывания.

Подставим (22) в (15), тогда получим

$$\mathcal{E} = \frac{c_a^2 E_a + 2c_a c_b \beta + c_b^2 E_b}{c_a^2 + 2c_a c_b S + c_b^2}. \quad (\text{III},26)$$

В формуле (26)

$$\beta = \int \psi_a H \psi_b d\tau \quad (\text{III},27)$$

так называемый резонансный интеграл. Величины

$$E_a = \int \psi_a H \psi_a d\tau, \quad E_b = \int \psi_b H \psi_b d\tau \quad (\text{III},28)$$

должны энергии молекулы, связанные с атомными функциями (но не атомные уровни, поскольку в (28) входит гамильтониан молекулы, а не отдельных атомов). При достаточном удалении атомов величины E_a и E_b стремятся к значениям энергий невозмущенных атомных уровней E_a^0 , E_b^0 .

Расчет взаимодействия атомов по методу молекулярных орбит

Подберем значения коэффициентов c_a и c_b в (22) так, чтобы энергия молекулы \mathcal{E} , выражаемая формулой (26), была минимальна. Условия экстремума энергии имеют вид

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial c_a} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial c_b} = 0.$$

Эти условия приводят к двум уравнениям:

$$\left. \begin{aligned} c_a(E_a - E) + c_b(\beta - ES) &= 0 \\ c_a(\beta - ES) + c_b(E_b - E) &= 0 \end{aligned} \right\}, \quad (\text{III},29)$$

в которых E означает экстремальное значение \mathcal{E} . Решения уравнения (29), отличные от нуля, возможны при условии равенства нулю детерминанта из коэффициентов этих уравнений

$$\begin{vmatrix} E_a - E & \beta - ES \\ \beta - ES & E_b - E \end{vmatrix} = 0.$$

В развернутой форме это приводит к квадратному уравнению

$$(E - E_a)(E - E_b) - (\beta - ES)^2 = 0, \quad (\text{III},30)$$

из которого можно определить E . Зная E , затем из любого уравнения (29) находим отношение коэффициентов $\lambda = \frac{c_b}{c_a}$.

Для симметричных двухатомных молекул типа A_2 , образованных одинаковыми атомами, написанные выше соотношения упрощаются. Если $E_b = E_a$, то из (29) получаем

$$\lambda^2 = 1 \quad \text{и} \quad \lambda = \pm 1. \quad (\text{III},31)$$

Это значит, что модули коэффициентов $|c_a|$ и $|c_b|$ в (22) одинаковы, что является следствием симметрии молекулы.

Из (31) следует, что при суперпозиции двух атомных функций образуются две молекулярные функции — симметричная

$$\psi_1 = \psi_a + \psi_b \quad (\text{III},32)$$

и антисимметрическая

$$\psi_2 = \psi_a - \psi_b. \quad (\text{III},33)$$

Из (30) находим энергию двухатомной молекулы в этих двух состояниях:

$$E_1 = \frac{E_a + \beta}{1 + S} \text{ и } E_2 = \frac{E_a - \beta}{1 - S}. \quad (\text{III},34)$$

Формулы (34) показывают, что при сближении атомов и перекрывании атомных волновых функций ($\beta \neq 0, S \neq 0$) происходит расщепление атомных уровней. Из двукратно вырожденных атомных уровней (то есть совпадающих по величине $E_a = E_a$) образуются два молекулярных уровня, причем энергия одного из них понижается, а другого повышается по сравнению с величиной невозмущенных атомных уровней. Понижение одного из молекулярных уровней показывает, что при сближении атомов возможно понижение общей энергии системы, что соответствует возникновению сил притяжения между атомами. Так как резонансный интеграл β отрицателен, то нижний молекулярный уровень описывается симметричной комбинацией атомных орбит ($\psi_a + \psi_b$), а верхний — антисимметрической ($\psi_a - \psi_b$). Интеграл перекрывания $S < 1$. Поэтому верхний молекулярный уровень повышается несколько быстрее, чем понижается нижний уровень $E_a - E_1 < E_2 - E_a$. Понижение нижнего молекулярного уровня по мере сближения атомов вначале увеличивается вследствие возрастания S и β , а затем вследствие быстрого роста энергии отталкивания ядер при дальнейшем сближении ядер энергия молекулы начнет возрастать.

Рассмотрим графическое решение уравнения (30) для несимметричной молекулы АВ. Левая часть (30) $f(E)$ представляет собой уравнение параболы, график которой изображен на рис. 44 для случая $E_a < E_b$. Для значений энергии, лежащих в интервале $E_a \leq E \leq E_b$, $f(E)$ принимает отрицательные значения. Для больших по абсолютной величине значений E $f(E) > 0$. Корни уравнения (30) E_1 и E_2 , получаемые при пересечении параболы с осью абсцисс, лежат вне пределов интервала энергий E_a и E_b . Это показывают и решения (30) в аналитической форме. Полагая, что один из корней близок к E_a , а другой — к E_b , заменим E в (30) на E_a , а затем — на E_b во всех случаях, кроме множителей, обращающихся в нуль, тогда получим приближенные решения в виде

$$E_1 = E_a - \frac{(3 - ES)^2}{E_b - E_a}; \quad E_2 = E_b + \frac{(3 - ES)^2}{E_b - E_a}. \quad (\text{III},35)$$

Корень E_1 лежит левее, а корень E_2 — правее интервала $E_b - E_a$. Этот результат не зависит от значений E_a , E_b , β и S при условии, что β и S одновременно не обращаются в нуль.

Как указывалось выше, перекрывание атомных функций ψ_a и ψ_b приводит к образованию двух молекулярных волновых функций, описывающих состояние молекулы с различными энергиями. Энергия одного состояния понижается, а энергия другого повышается по сравнению с энергиями исходных атомных состояний. Молекулярные уровни заполняются электронами так же, как заполняются атомные уровни. На каждом молекулярном уровне размещается не более двух электронов с противоположными спинами. Это следствие из принципа Паули объясняет эмпирическое правило Льюиса (1916), установившего роль электронных пар в образовании ковалентных

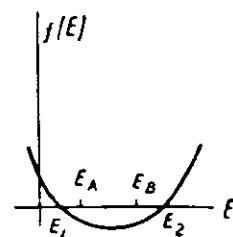


Рис. 44. Графическое решение уравнения (30)

связей. Вначале заполняются низшие молекулярные уровни, а по мере их занятия — уровни с более высокой энергией. Диаграмма молекулярных уровней показывает, почему некоторые атомы образуют устойчивые молекулы, а другие атомы таких молекул не образуют и не вступают друг с другом в химическое взаимодействие.

Заполнение нижних ветвей расщепленных уровней сопровождается выигрышем энергии. Эти уровни и электроны, их занимающие, называются связывающими. Заполнение верхних ветвей приводит к повышению энергии системы. Эти уровни называются разрывающими. Образование устойчивых молекул возможно, если суммарная энергия связывающих электронов больше суммарной энергии разрывающих электронов.

Условия, благоприятствующие образованию прочных связей, таковы: 1) энергии атомных уровней E_a и E_b не должны значительно отличаться друг от друга, 2) волновые функции ψ_a и ψ_b обоих атомов должны перекрываться в наибольшей степени, 3) функции Ψ_a и Ψ_b должны иметь определенную симметрию относительно линии связи.

Положим, что энергии E_a и E_b сильно отличаются. Если $E_a \ll E_b$, то, как видно из (35), оба корня мало отличаются соответственно от E_a и E_b . Подставляя $E = E_a$ в (29), получим $c_b = 0$, а для $E = E_b$ найдем $c_a = 0$. Это значит, что молекулярные функции вырождаются в атомные функции Ψ_a и Ψ_b , и атомы a и b не образуют друг с другом связей.

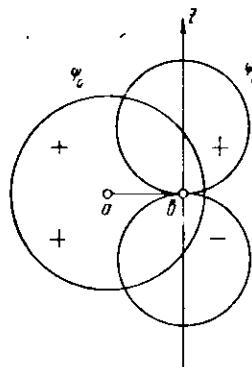
Если атомные функции Ψ_a и Ψ_b не перекрываются, то, как видно из (25), интеграл перекрывания $S = 0$, так же как и резонансный интеграл $\beta = 0$. В этом случае из (35) также получаем $E_1 = E_a$ и $E_2 = E_b$, что не дает выигрыша энергии при взаимодействии атомов.

При значительном перекрывании волновых функций Ψ_a и Ψ_b интегралы S и β могут обращаться в нуль, если по условиям симметрии атомных функций каждый из них распадается на одинаковые части, но с разными знаками. Это имеет место, например, для $\Psi_a = \psi_s$ и $\Psi_b = \psi_{p_z}$, когда ось Z атома b направлена перпендикулярно к линии связи (рис. 45). В этом случае интеграл перекрывания $\int \Psi_a \Psi_b d\tau$ распадается на два интеграла, имеющие одинаковое значение, но противоположные знаки.

§ 4. СИЛЫ ОТТАЛКИВАНИЯ

Потенциал сил отталкивания по классической теории

При значительном сближении ионов, атомов и молекул между ними начинают действовать силы отталкивания. Эти силы обусловлены в первую очередь отталкиванием ядер, в которых сконцентрированы значительные электрические заряды. Величина сил отталкивания зависит от экранировки ядер окружающими их электронами и возрастает при наложении электронных оболочек соседних атомов. До развития квантовой механики Борн производил расчет сил отталкивания из статической модели атома. Размещение электронов в 8-электронной оболочке по вершинам куба приводило (Борн — Ланде) к силам отталкивания мультипольного характера с потенциалом этих сил вида b/r^n , где r — расстояние между ядрами атомов, b и n — постоянные. Этот вид потенциала сил отталкивания широко использовался в работах по расчету энергии молекул и кристаллов. Значения постоянных b и n определялись опытным путем. Мультипольная модель приводит к зависимости сил отталкивания от взаимной ориентации атомов, что не подтверждается опытом и не учитывалось эмпирической степенной формулой потенциала отталкивания.



Квантовый расчет потенциала отталкивания

Квантовомеханический расчет потенциала отталкивания, в котором точечное распределение электронов заменяется распределением, определяемым квадратом модуля волновой функции (ψ)², привел к существенно иной зависимости потенциала отталкивания.

Рассмотрим задачу о потенциале отталкивания на простейшем примере проникновения протона в атом водорода. Пусть в точке a (рис. 46) находится ядро атома водорода, мгновенное положение электрона C определяется вектором r_a . Будем приближать к атому протон b . Потенциальная энергия системы атом водорода — протон изменится на величину

$$U = e^2 \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_b} \right) = e^2 \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{\sqrt{r^2 + r_a^2 - 2rr_a \cos \theta}} \right). \quad (\text{III},36)$$

Среднее значение энергии взаимодействия найдем путем усреднения по электронному облаку

$$\bar{U} = \langle U \psi^2 dr \rangle. \quad (\text{III},37)$$

Рассматриваем эту энергию как энергию возмущения и пользуемся для расчета невозмущенной атомной волновой функцией. Введем переменные

$$\xi = \frac{2r_a}{a_0}; \quad R = \frac{2r}{a_0} \quad (\text{III},38)$$

и разложим U по степеням $\frac{\xi}{R}$:

$$\left. \begin{aligned} U &= -\frac{2e^2}{a_0} \left[\frac{\xi \cos \theta}{R^2} + \frac{\xi^2}{R^2} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) + \dots \right] \text{ для } \frac{\xi}{R} < 1 \\ U &= -\frac{2e^2}{a_0} \left[\left(\frac{1}{\xi} - \frac{1}{R} \right) + \frac{R \cos \theta}{\xi^2} + \frac{R^2}{\xi^2} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) + \dots \right] \text{ для } \frac{\xi}{R} > 1. \end{aligned} \right\} \quad (\text{III},39)$$

Для $\xi = R$ оба разложения совпадают. Волновая функция основного состояния водорода

$$\psi(1s) = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-\frac{r}{a_0}}. \quad (\text{III},40)$$

При интегрировании (37) с использованием (39) и (40) все члены, содержащие сферические функции ($\cos \theta, \frac{3}{2} \cos^2 \theta - 1, \dots$), дадут нулевые значения, кроме первого члена во второй строке разложения (39). Отсюда

$$U_{\text{от.}} = -\frac{e^2}{a_0} \int_{\xi=R}^{\infty} \left(\frac{1}{\xi} - \frac{1}{R} \right) e^{-\xi - \frac{r}{a_0}} d\xi = 2E_0 \left(1 + \frac{a_0}{r} \right)^{-1} e^{-\frac{2r}{a_0}}, \quad (\text{III},41)$$

где E_0 — энергия основного состояния водорода. Величина $U_{\text{от.}}$ — существенно положительная, быстро возрастающая с уменьшением расстояния. Скорость этого возрастания иллюстрируется следующими цифрами:

r	$\frac{1}{2}a_0$	a_0	$2a_0$
$U_{\text{от.}}$	29,8	3,5	0,1 э

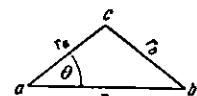


Рис. 46. Проникновение протона в атом водорода

Формула (41), полученная Унсольдом (1927), показывает, что основная зависимость потенциала отталкивания от расстояния определяется экспоненциальным множителем, происхождение которого связано с экспоненциальным спаданием электронной плотности в атоме. Эта зависимость характерна для сил отталкивания, вычисляемых с помощью квантовой механики. Сферическая симметрия потенциала отталкивания в рассмотренном случае вытекает из сферической симметрии функции $\psi(s)$ и имеет место для всех заполненных электронных подгрупп.

Формулу (41) можно обобщить, рассматривая проникновение протона в К-оболочку атома с зарядом ядра Z . Для этого случая

$$U_{\text{от}}(1s^2) = 4E_0 Z \left(1 + \frac{a_0}{Zr}\right) e^{-\frac{2Z}{a_0}r}. \quad (\text{III},42)$$

При проникновении протона в L , M , N и т. д. оболочки атомов для потенциала отталкивания получаются выражения вида

$$U_{\text{от}} = pE_0 Z f\left(\frac{r}{\rho}\right) e^{-\frac{r}{\rho}}, \quad (\text{III},43)$$

содержащие экспоненциальный множитель и предэкспоненциальную функцию $f(r)$ типа многочлена, сложным образом зависящую от r . Основная зависимость $U_{\text{от}}$ от расстояния определяется экспоненциальным множителем.

Потенциал отталкивания атомов с заполненными оболочками

Потенциал отталкивания в этом случае также содержит экспоненциальный множитель, который является доминирующим. Для атомов гелия, по вычислениям Слейтера, при расстояниях $r > 2a_0$ имеем

$$U_{\text{от}}(\text{He}) = 481 e^{-\frac{r}{0.412}}. \quad (\text{III},44)$$

Для атомов Ne Блейк и Майер получили

$$U_{\text{от}}(\text{Ne}) = 1,18 \cdot 10^4 e^{-\frac{r}{0.395}}. \quad (\text{III},45)$$

Для потенциала отталкивания ионов с заполненными оболочками Борн и Майер (1933) предложили полуэмпирическую формулу

$$U_{\text{от}} = b e^{-\frac{r}{\rho}}, \quad (\text{III},46)$$

которая, подобно ранее применявшейся степенной функции $b \cdot r^{-n}$, содержит две постоянные величины: b и ρ . Экспоненциальная форма энергии отталкивания, вытекающая из квантового расчета, лучше согласуется с опытными данными. Так, эмпирическое значение n , определенное для щелочно-галоидных солей, менялось в широких пределах от $n = 5$ для литиевых солей, до $n = 11$ для цезиевых солей, в то время как эмпирические значения ρ , полученные для 17 щелочных галогенидов, дают среднее отклонение в 6% от $\rho_{cp} = 0,345$.

Быстрая нарастания энергии отталкивания при сближении атомов и перекрывании электронных оболочек дает обоснование понятиям непроницаемости и твердости, которые являются существенными признаками твердого состояния. Круто возрастающая ветвь кривой $U_{\text{от}}(r)$ при $r \rightarrow r_0$ позволяет ввести важную характеристику атомов — атомные радиусы. Равно-

весное расстояние между частицами зависит также от типа сил притяжения, поэтому различают атомные, ионные и молекулярные радиусы (см. табл. 37, стр. 184).

Полная потенциальная энергия взаимодействия двух частиц

Энергию взаимодействия приближенно можно выразить суммой двух членов

$$U = U_{\text{пр}} + U_{\text{от}}, \quad (\text{III},47)$$

соответствующих потенциалам сил притяжения и сил отталкивания. На рис. 47, а изображены кривые этих потенциалов, а на рис. 47, б — суммарная кривая. Положение минимума этой кривой определяет равновесное расстояние между частицами r_0 , а глубина минимума U_0 равна энергии связи частиц. При учете нулевой энергии $\epsilon = \frac{1}{2}h\nu$ энергия связи понижается и становится равной $U_0 - \epsilon$. Для частиц с разной массой m_1 и m_2 (изотопы) частоты колебаний v_1 и v_2 различны (1, 130). Более легкому изотопу отвечает более высокий уровень нулевой энергии.

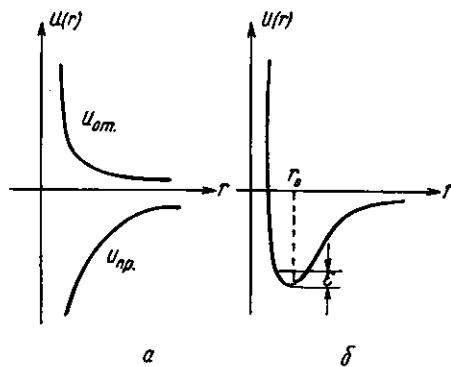


Рис. 47. а — потенциалы сил притяжения и отталкивания, б — полная потенциальная энергия взаимодействия двух частиц

§ 5. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИЛЫ

Дисперсионные силы

Существование жидких и твердых фаз у инертных элементов с низкими точками кипения и плавления показывает, что между атомами с заполненными оболочками действуют слабые силы притяжения. Аналогичные силы действуют между молекулами с насыщенными связями. Эти силы называют силами Ван-дер-Ваальса. Действием этих сил объясняется происхождение первой поправки в уравнении Клапейрона $pv = RT$ и замене его уравнением Ван-дер-Ваальса $(p + \frac{a}{v^2})(v - b) = RT$. Вторая поправка в этом уравнении обусловлена силами отталкивания.

Атомы с заполненными валентными оболочками имеют сферическое распределение электрического заряда. В этих атомах нет постоянных электрических моментов. Они не возбуждают друг у друга индуцированные моменты. Происхождение сил Ван-дер-Ваальса обусловлено наличием в атомах значительных мгновенных диполей. В атоме водорода средний электрический момент равен нулю, тогда как мгновенный момент имеет значительную величину $p = ea_0 = 4,8 \cdot 0,53 \cdot 10^{-18} \text{ CGSE} = 2,5 \text{ дебая}$ (1 дебай = 10^{-18} CGSE). При сближении атомов на расстояния, при которых еще нет перекрывания волновых функций, происходит взаимодействие мгновенных атомных диполей. Снижение энергии этого взаимодействия возможно при упорядочении в расположении электрических моментов. Это проявляется в согласовании (синхронизации) движения электронов в соседних

атомах и приводит к возникновению сил притяжения. Квантовомеханический расчет этих сил был дан Лондоном (1930).

В качестве простейшей модели рассмотрим два одинаковых электрических осциллятора, в которых положительные заряды закреплены, а отрицательные заряды — e колеблются вдоль оси X около положений равновесия. Дипольный момент осциллятора

$$p = ex = aE, \quad (\text{III},48)$$

где x — смещение отрицательного заряда, a — поляризуемость диполя, E — напряженность поля. Для квазиупругого осциллятора

$$eE = Kx, \quad (\text{III},49)$$

где K — коэффициент квазиупругой силы. Из (48) и (49) находим

$$K = \frac{eE}{x} = \frac{e^2}{a}. \quad (\text{III},50)$$

Частота колебаний осцилляторов

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{e^2}{am}}. \quad (\text{III},51)$$

При отсутствии взаимодействия между осцилляторами полные энергии их равны

$$\mathcal{E}_1 = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{e^2 x_1^2}{2a} \quad \text{и} \quad \mathcal{E}_2 = \frac{p_2^2}{2m} + \frac{e^2 x_2^2}{2a}. \quad (\text{III},52)$$

Здесь x_1 и x_2 — смещения, p_1 и p_2 — импульсы осцилляторов. Поместим осцилляторы на оси X на расстоянии R друг от друга и учтем энергию электростатического взаимодействия между ними

$$\frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{R+x_1+x_2} - \frac{e^2}{R+x_1} - \frac{e^2}{R+x_2} = -\frac{2e^2 x_1 x_2}{R^3} + \dots \quad (\text{III},53)$$

В левой части (53) первые два члена выражают энергию отталкивания положительных и отрицательных зарядов, а два других члена — энергию притяжения разноименных зарядов. Полагая, что R велико по сравнению со смещениями x_1 и x_2 , разлагая энергию E в ряд и ограничиваясь первым членом разложения, получим выражение в правой части. Полная энергия системы с учетом взаимодействия будет

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2) + \frac{e^2}{2a} (x_1^2 + x_2^2) - \frac{2e^2 x_1 x_2}{R^3}. \quad (\text{III},54)$$

Взаимодействие осцилляторов снимает вырождение и приводит к расщеплению частот осцилляторов. Для вычисления этого расщепления введем новые (нормальные) координаты

$$x_s = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 + x_2); \quad x_a = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 - x_2). \quad (\text{III},55)$$

В этих координатах для импульсов ($p = mx$) получим выражения

$$p_s = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_1 + p_2); \quad p_a = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_1 - p_2), \quad (\text{III},56)$$

а для энергии системы

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2m} (p_s^2 + p_a^2) + \frac{e^2}{2a} (x_s^2 + x_a^2) + \frac{e^2}{R^3} (x_s^2 - x_a^2). \quad (\text{III},57)$$

Последнюю формулу можно преобразовать к виду

$$\mathcal{E} = \left[\frac{1}{2m} p_s^2 + \left(\frac{e^2}{2\alpha} + \frac{e^2}{R^3} \right) x_s^2 \right] + \left[\frac{1}{2m} p_a^2 + \left(\frac{e^2}{2\alpha} - \frac{e^2}{R^3} \right) x_a^2 \right], \quad (\text{III},58)$$

соответствующему энергии двух невзаимодействующих осцилляторов, собственные частоты которых равны

$$\nu_s = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{e^2}{m\alpha} \left(1 + \frac{2\alpha}{R^3} \right)}; \quad \nu_a = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{e^2}{m\alpha} \left(1 - \frac{2\alpha}{R^3} \right)}. \quad (\text{III},59)$$

Суммарная нулевая энергия этих осцилляторов равна

$$\epsilon = \frac{1}{2} \hbar \nu_s + \frac{1}{2} \hbar \nu_a = \frac{1}{2} \hbar \nu \left(\sqrt{1 + \frac{2\alpha}{R^3}} + \sqrt{1 - \frac{2\alpha}{R^3}} \right). \quad (\text{III},60)$$

Разлагая в ряд, получим

$$\epsilon = \hbar \nu \left(1 - \frac{\alpha^2}{2R^6} + \dots \right). \quad (\text{III},61)$$

Формула (61) показывает, что суммарная нулевая энергия осцилляторов $\hbar\nu$ в результате взаимодействия уменьшается на величину, обратно пропорциональную шестой степени расстояния между осцилляторами. Это соответствует возникновению силы притяжения между ними, величина которой зависит от поляризуемости атомов (осцилляторов), определяющей также их оптические свойства (дисперсию света). Поэтому указанные силы известны под названием дисперсионных сил.

Для простейших атомов потенциал дисперсионных сил можно рассчитать с учетом высших членов мультипольного взаимодействия. Для атомов водорода получается приближенная формула (без учета нулевой энергии)

$$U_{\text{дисп}} = -6 \frac{e^2}{a_0} \left(\frac{1}{r^6} + \frac{22,5}{r^8} + \frac{236}{r^{10}} \right). \quad (\text{III},62)$$

На расстоянии действия сил Ван-дер-Ваальса второй член в (62) составляет 10% от первого, тогда как третий член пренебрежимо мал. Для атомов гелия

$$U_{\text{дисп}} = -1,62 \frac{e^2}{a_0} \left(\frac{1}{r^6} + \frac{7,9}{r^8} + \frac{30}{r^{10}} \right). \quad (\text{III},63)$$

При учете потенциала отталкивания кривая результирующего взаимодействия имеет слабо выраженный минимум при $r = 5,5 a_0$ с глубиной всего $0,75 \cdot 10^{-3}$ эв, что объясняет малую энергию связи жидкого гелия. Кристаллический гелий образуется только под давлением выше 25 атм. При нормальном давлении гелий остается жидким вплоть до 0°C, так как вследствие малости сил притяжения кристаллический гелий «плавится» за счет собственной нулевой энергии.

Дисперсионные силы являются универсальными силами, действующими не только между атомами с заполненными оболочками, но и между любыми атомами, ионами и молекулами. При наличии сильного взаимодействия (химическая связь) дисперсионное взаимодействие играет роль небольшой добавки. В остальных случаях дисперсионное взаимодействие составляет значительную долю общего межмолекулярного взаимодействия, а в случаях, аналогичных взаимодействию атомов инертных элементов, дисперсионные силы являются единственным типом сил притяжения между частицами.

Взаимодействие молекул с постоянными и индуцированными диполями

Если молекулы обладают постоянными дипольными моментами, как например молекулы воды, или если при большой поляризуемости молекул в них возникают индуцированные диполи, то появляется дополнительное дипольное взаимодействие. Энергия этого взаимодействия является электростатической и, подобно энергии дисперсионного взаимодействия, убывает обратно пропорционально шестой степени расстояния.

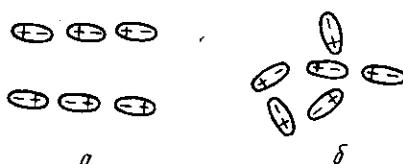


Рис. 48. Взаимная ориентация диполей: а — $T = 0$, б — $T \gg 0$

Если молекулы обладают постоянным дипольным моментом μ , то под действием электрических сил они стремятся ориентироваться друг относительно друга так, чтобы энергия взаимодействия диполей уменьшилась (рис. 48, а). Этую ориентацию нарушает хаотическое тепловое движение (рис. 48, б). Энергия электростатического взаимодействия в сильной степени зависит от температуры. При достаточно высоких температурах, когда энергия взаимодействия двух диполей $U_{\text{дип}} \ll kT$, энергия ориентационного взаимодействия, как показал Кесом, равна

$$U_{\text{ор}} = -\frac{2p^4}{3r^6} \cdot \frac{1}{kT}. \quad (\text{III},64)$$

При низких температурах $U_{\text{дип}} \gg kT$, если достигается полная ориентация диполей, энергия дипольного взаимодействия равна

$$U_{\text{ор}} = -\frac{2p^2}{r^8} \quad (T \rightarrow 0).$$

В молекулах, обладающих заметной поляризуемостью α , возникают индуцированные дипольные моменты $p = \alpha E$, где E — напряженность электрического поля. Энергия взаимодействия индуцированных диполей не зависит от температуры. Как показал Дебай,

$$U_{\text{инд}} = -\frac{2\alpha p^2}{r^6}. \quad (\text{III},65)$$

В общем случае энергия взаимодействия двух молекул может слагаться из различных частей, соответствующих ориентационному, индукционному и дисперсионному взаимодействию:

$$U_{\text{мол}} = -\frac{1}{r^6} \left(\frac{2}{3} \frac{p_1 p_2^2}{kT} + \alpha_2 p_1^2 + \alpha_1 p_2^2 + \frac{3h}{2} \alpha_1 \alpha_2 \frac{\gamma_1 \gamma_2}{\gamma_1 + \gamma_2} \right). \quad (\text{III},66)$$

В различных молекулах роль каждого из этих членов различна (табл. 16).

Таблица 16

Характеристика межмолекулярного взаимодействия (%)

Молекула	$U_{\text{ор}}$	$U_{\text{инд}}$	$U_{\text{дисп}}$
CO	0	0	100
H ₂ O	77	4	19
CH ₃ OH (метиловый спирт)	64	14	22

Водородная связь

Связи атома водорода с наиболее электроотрицательными атомами F, O, N частично имеют ионный характер. Поэтому молекулы HF, H₂O и NH₃ обладают постоянными дипольными моментами. Между такими молекулами возможно значительное дипольное взаимодействие с образованием ассоциаций между ними, а при соответствующих температурах — и образование кристаллов. На рис. 49 схематически показано образование межмолекулярных водородных связей между молекулами HF, H₂O и NH₃. Атомы водорода в этих молекулах образуют достаточно прочные ковалентно-ионные связи с внутримолекулярными расстояниями Э—Н соответственно 0,9; 1,07; 1,09 Å. Дипольные моменты связей O—H 1,51 и NH 1,31 · 10⁻¹⁸ CGSE. Взаимодействие диполей приводит к такой взаимной ориентации соседних молекул, когда к электроотрицательным атомам F, O и N приближаются наиболее электроположительные части молекул, то есть атомы водорода. Кратчайшие расстояния между соседними молекулами, показанные на рис. 49 пунктиром

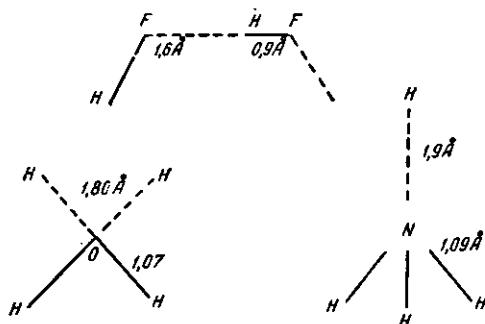


Рис. 49. Образование водородных связей

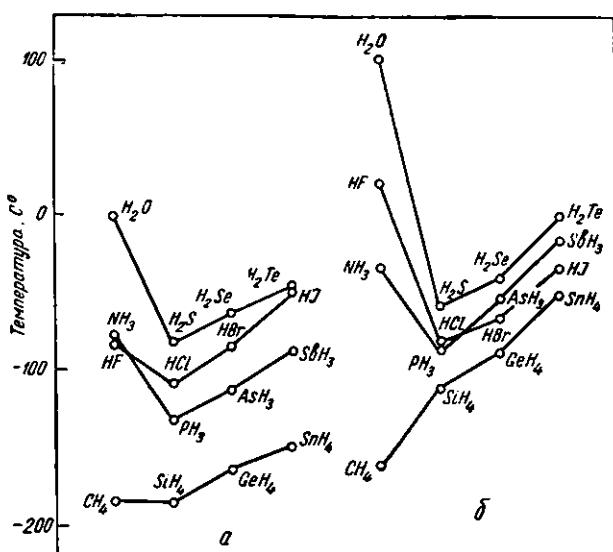


Рис. 50. Аномалии температур плавления (а) и кипения (б) молекулярных гидридов с водородными связями

и изображающие межмолекулярные водородные связи, зависят от взаимной ориентации молекул. Средние величины расстояний H...F, H...O и H...N равны 1,6; 1,8 и 1,9 Å, то есть значительно больше внутримолекулярных расстояний. Нормальное число водородных связей, образуемых молекулами HF и NH₃, равно 1, а для молекулы воды — 2. Для молекул воды и аммиака наиболее характерно тетраэдрическое расположение внутри- и межмолекулярных связей. Энергия межмолекулярного взаимодействия, получившего

название водородной связи, невелика (~ 5 ккал/моль). Тем не менее водородная связь имеет важное значение. Это объясняется, с одной стороны, ее распространностью, а с другой — тем, что вследствие небольшой энергии роль водородной связи весьма существенна в процессах, происходящих при обычных температурах, в частности в биологических процессах. Водородная связь определяет необычные электрические свойства сегнетовой соли $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}, \text{KH}_2\text{PO}_4$ и других аналогичных сегнетоэлектриков. Некоторые удивительные свойства воды обусловлены водородной связью. Температуры плавления и кипения молекулярных веществ в ряду $\text{H}_2\text{Te}, \text{H}_2\text{Se}, \text{H}_2\text{S}$, определяемые силами Ван-дер-Ваальса, убывают с уменьшением молекулярного веса (рис. 50). Если экстраполировать эти кривые, то для воды получим $t_{\text{кип}} = -80^\circ\text{C}$ и $t_{\text{пл}} = -100^\circ\text{C}$, тогда как опытные значения лежат значительно выше. Повышение температур кипения и плавления $\text{HF}, \text{H}_2\text{O}$ и NH_3 обусловлено водородными связями, приводящими к повышению температуры кипения воды по абсолютной шкале почти в два раза. Действие водородных связей в случае воды значительно больше, чем для HF и NH_3 . Это объясняется тем, что каждая молекула воды образует в два раза больше водородных связей, чем молекулы HF и NH_3 . Молекула метана CH_4 не образует водородных связей, поэтому температуры плавления и кипения в ряду $\text{SnH}_4, \text{GeH}_4, \text{SiH}_4$ и CH_4 изменяются монотонно.

Задачи

1. Найти первый потенциал возбуждения ϕ_1 атома водорода по величине энергии основного состояния J .
 2. Считая известным первый потенциал возбуждения молекулы кислорода $\phi_1 = 2,6\text{ эв}$, найти: а) при какой скорости соударения столкновение ее со стенкой будет неупругим; б) при какой температуре средняя тепловая энергия молекулы достаточна для термического возбуждения?
 3. Чем объясняется понижение валентности в ряде соединений Sn и Pb до 2, а у Tl до 1 по сравнению с нормальными валентностями 4 и 3 для элементов IVB- и IIB-подгрупп?
-

ГЛАВА IV

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

§ 1. КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ

Молекулярный ион водорода H_2^+

Ионизированная молекула водорода H_2^+ содержит один электрон. Этот молекулярный ион в квантовой теории молекул занимает положение, аналогичное тому, которое занимает атом водорода в теории атома. Рассмотрим решение задачи для этого иона. Гамильтониан иона H_2^+ без члена, учитывающего энергию отталкивания ядер, имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla_{xyz}^2 - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B}, \quad (IV,1)$$

где r_A и r_B — расстояние между электроном и ядром. Атомные функции $\psi_A = \psi_B$ удовлетворяют уравнению Шредингера для атома водорода $H\psi_A = -E_0\psi_A$ или в развернутой форме

$$\left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_A} \right) \psi_A = E_0 \psi_A, \quad (IV,2)$$

где $E_0 = -\frac{e^2}{2a_0}$ — энергия основного состояния атома. Из (1) и (2) $H\psi_A = -E_0\psi_A - \frac{e^2}{r_B} \psi_A$, следовательно

$$E_A = \int \psi_A H \psi_A d\tau = E_0 - \int \frac{e^2}{r_B} \psi_A^2 d\tau, \quad (IV,3)$$

$$\beta = \int \psi_B H \psi_A d\tau = E_0 S - \int \frac{e^2}{r_B} \psi_A \psi_B d\tau. \quad (IV,4)$$

Подставляя (3) и (4) в (III, 34), получаем электронную часть энергии иона

$$E_{1,2} = E_0 - \frac{\int \left(\frac{e^2}{r_B} \right) \psi_A^2 d\tau \pm \int \left(\frac{e^2}{r_B} \right) \psi_A \psi_B d\tau}{1 \pm \int \psi_A \psi_B d\tau}. \quad (IV,5)$$

С помощью волновых функций атома водорода можно найти значения интегралов в (5) для различных значений межъядерного расстояния. Результаты расчета электронной энергии (кривая *a*), энергии отталкивания ядер (кривая *b*) и полной энергии (кривая *c*) для состояний $\psi_A + \psi_B$ и $\psi_A - \psi_B$ приведены на рис. 51. Кривая полной энергии для первого состояния имеет

минимум при расстоянии $r = 2 a_0 = 1,06 \text{ \AA}$, что соответствует равновесному расстоянию иона H_2^+ и хорошо согласуется с опытом. Кривая полной энергии

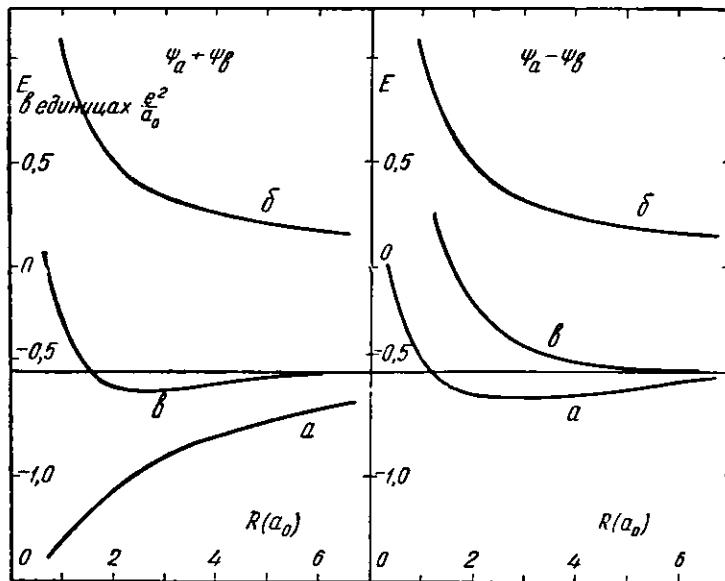


Рис. 51. Электронная энергия отталкивания (a), энергия отталкивания ядер (b) и полная энергия иона H_2^+ (c) в зависимости от межъядерного расстояния

второго состояния не имеет минимума. На рис. 52 для обоих состояний ($\sigma 1s$ и $\sigma^* 1s$ — устойчивого и возбужденного) изображено распределение

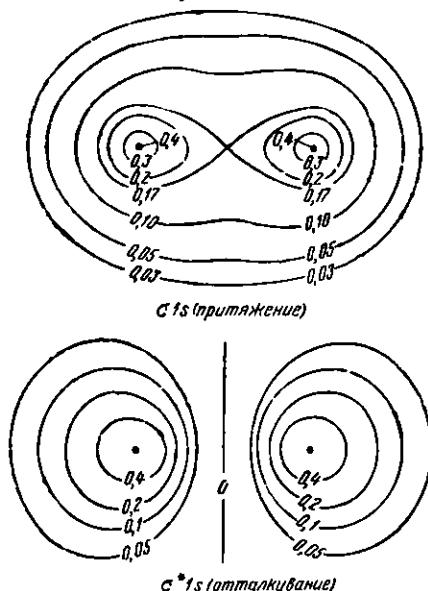


Рис. 52. Распределение электронной плотности в ионе H_2^+

электронной плотности с помощью изолиний функции ψ^2 . На рис. 53 показано распределение заряда вдоль оси молекулы и для сравнения приведены кривые (пунктиром) электронной плотности для свободных атомов ψ_A^A и ψ_B^B . Аддитивная кривая для H_2 является их полусуммой $\frac{1}{2}(\psi_A^A + \psi_B^B)$. Сравнение кривых показывает, что в основном состоянии молекулы наблюдается значительное повышение электронной плотности между ядрами. Благодаря этому возникают значительные силы притяжения, что приводит к образованию устойчивой молекулы. В возбужденном состоянии плотность электронного заряда между ядрами падает до нуля. Ядра оказываются менее экранированными, и силы отталкивания между ними превышают силы

притяжения. В результате атомы отталкиваются друг от друга и молекула не образуется.

Как показывает рис. 52, при образовании иона H_2^+ происходит значительное перераспределение электронной плотности по сравнению с плотностями в изолированных атомах. Использование невозмущенных атомных функций ψ_a и ψ_b при нахождении молекулярных функций вносит определенную погрешность, которую можно устранить соответствующим подбором возмущенных функций. Например, можно взять атомные функции водорода с измененным эффективным зарядом ядра Z_e , то есть

$$\psi_a = \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-\frac{Zr_a}{a_0}}. \quad (IV,6)$$

Значение Z находят вариационным методом, а именно: из минимума энергии E при заданном R . Для наблюдаемого в ионе H_2^+ равновесного расстояния $R = 1,06 \text{ \AA}$ получаем

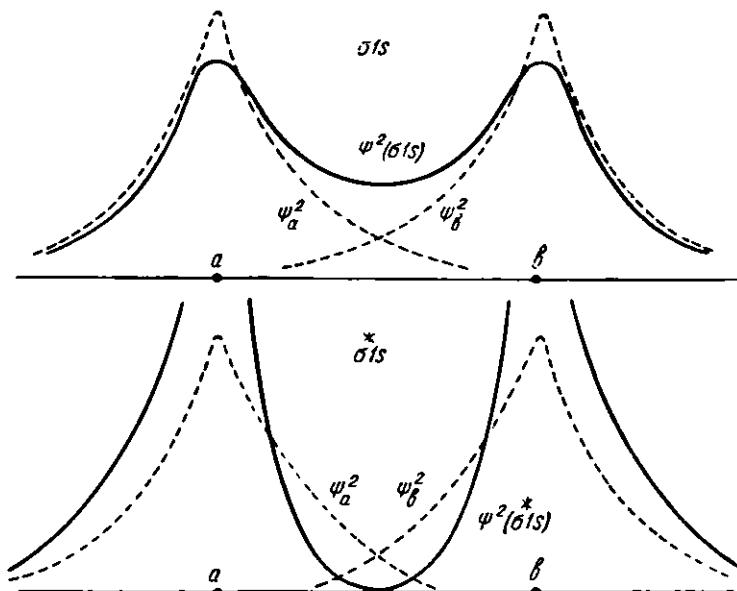


Рис. 53. Распределение электронной плотности вдоль оси иона

эффективное значение заряда $Z = 1,24$, что заметно улучшает теоретическое значение энергии иона. Следующее приближение может заключаться в учете поляризации электронных облаков атомов в молекуле, то есть в замене сферически симметричных функций аксиально симметричными, например типа

$$\psi_a = e^{-\frac{Zr_a}{a_0}} + cx e^{-\frac{Zr_a}{a_0}} \quad (IV,7)$$

(ось X совпадает с осью молекулы). Параметры c и Z определяются из минимума энергии. Это дает уточнение энергии молекулы, при котором теоретическое значение энергии уже весьма близко совпадает с опытным.

Эллипсоидальная форма электронного облака в гантельной молекуле подсказывает возможность эмпирического подбора волновых функций. Джемс показал, что очень хорошее распределение электронной плотности и наиболее точное значение энергии для H_2^+ получаются, если взять молекулярную волновую функцию в виде

$$\psi_1 = e^{-c_1(r_a + r_b)} \{ 1 + c_2(r_a - r_b)^2 \}, \quad (IV,8)$$

где параметры c_1 и c_2 находятся из минимума энергии.

Молекула водорода H_2

Эта простейшая молекула отличается от иона H_2^+ тем, что содержит два электрона. Решение задачи о молекуле водорода по методу молекулярных орбит аналогично решению задачи об ионе H_2^+ . Основному состоянию молекулы отвечает размещение обоих электронов на низшем энергетическом уровне с противоположной ориентацией спинов. Плотность электронного заряда между ядрами в молекуле водорода выше плотности заряда в молекулярном ионе. Это должно привести к увеличению энергии молекулы и уменьшению межъядерного расстояния, что действительно подтверждается опытом. Равновесное расстояние между ядрами в молекуле H_2 ($R = 1,38 \text{ \AA}$, $= 0,74 \text{ \AA}$) значительно меньше, чем в ионе H_2^+ ($R = 2,00 \text{ \AA}$, $= 1,06 \text{ \AA}$). Энергия диссоциации молекулы H_2 (4,72 эв) почти в два раза больше энергии диссоциации иона H_2^+ (2,64 эв). В энергетическом балансе молекулы заметно вырастает член кулоновского отталкивания ядер из-за их сближения (19,3 эв в H_2 и 13,5 эв в H_2^+), и появляется новый член, соответствующий энергии отталкивания электронов (17,8 эв). Энергия диссоциации молекулы равна разности энергии молекулы и суммарной энергии двух атомов водорода, равной удвоенному потенциалу атома водорода ($2 \times 13,6 = 27,2 \text{ эв}$)

$$D_{H_2} = (-2,34 + 17,8 - 19,3) = -27,2 \text{ эв.} \quad (\text{IV},9)$$

Первый член в (9) равен удвоенной энергии каждого электрона на молекулярной орбите ($-34,0 \text{ эв}$), второй и третий члены — энергии отталкивания электронов и ядер. Энергия диссоциации находится как разность больших величин; в этом приближении полученное значение на 1,0 эв меньше экспериментального, что соответствует средней погрешности метода самосогласованного поля в применении к молекулам. Учет различных поправок позволяет получить теоретическое значение энергии диссоциации молекулы водорода, совпадающее с опытным.

Молекула лития Li_2

По спектроскопическим данным можно установить существование двухатомных молекул Li_2 и определить энергию диссоциации (1,14 эв) и межъядерное расстояние (2,67 \AA) этих молекул. Расчет молекулы Li_2 производится подобно расчету молекулы водорода, но при этом учитывается, что валентными электронами являются $2s$ -электроны, а атомные уровни $1s$ заполнены; полученное таким путем значение энергии диссоциации (1,09 эв) хорошо совпадает с опытом. Увеличение межъядерного расстояния в молекуле Li_2 , связанное с возрастанием сил отталкивания, приводит к значительному уменьшению ее энергии диссоциации по сравнению с энергией молекулы водорода.

Одинарные и кратные связи, σ и π -связи

При нахождении молекулярных орбит по методу линейных комбинаций $\Psi_A \pm \Psi_B$ за исходные функции Ψ_A и Ψ_B можно брать не только $1s$ -функции атомов А и В, но и другие атомные $2s$ -, $2p_x$ -функции и т. д. Распределение плотности валентных электронов в молекуле зависит от типа выбранных функций. На рис. 54 показаны контуры и знаки полей молекулярных волновых функций, образуемых при наложении s - или p -функций. Наличие или отсутствие центра симметрии у волновых функций молекул отмечено индексами g или u , указывающими на их четность или нечетность. Молекулярные волновые функции, образованные двумя s - или двумя p_x -функциями, обла-

дают аксиальной симметрией (рис. 54). Плотность валентных электронов в этом случае максимальна на оси молекулы.

Существенно иное распределение электронной плотности получается при взаимодействии двух p_y - или двух p_z -электронов. Сблака этих электронов имеют форму гантелей, оси которых направлены перпендикулярно к оси молекулы. Линейной комбинации $\psi_A(p_z) + \psi_B(p_z)$ отвечает сгущение электронной плотности. Эта комбинация описывает устойчивое состояние молекулы. Молекулярная волновая функция не имеет центра симметрии. Распределение электронной плотности характеризуется двумя вытянутыми параллельно оси молекулы областями (рис. 54). Между этими областями через ось молекулы и ось Z проходит узловая плоскость волновой функции,

	Орбиты атомные молекулярные	Символ молекулярной орбиты
Волновая функция $\psi_g = \psi_a(S) + \psi_b(S)$		$\sigma \ 1s$
$\psi_u = \psi_a(S) - \psi_b(S)$		$\sigma^* \ 1s$
$\psi_u = \psi_a(P_z) + \psi_b(P_z)$		$\pi_2 \ 2p$
$\psi_g = \psi_a(P_z) - \psi_b(P_z)$		$\pi^*_2 \ 2p$

Рис. 54. Молекулярные волновые функции, образуемые из s - и p -функций

для которой $\psi = 0$. Распределение электронной плотности не обладает аксиальной симметрией. Такую же связь образуют два p_y -электрона. Максимумы электронной плотности в этом случае лежат в плоскости, повернутой на 90° и проходящей через ось Y . Аксиально-симметричное распределение электронной плотности возникает при наложении обеих связей, образуемых p_y - и p_z -электронами.

Связи, для которых электронная плотность концентрируется вдоль или перпендикулярно оси молекул, называются соответственно σ - и π -связями. Различие в распределении электронной плотности сказывается в различии энергии связей. Перекрывание волновых функций для σ -связей (при одинаковости прочих условий) больше, чем для π -связей. Поэтому энергия σ -связей превышает энергию π -связей. Для атомов углерода на расстоянии в $1,54 \text{ \AA}$ отношение интегралов перекрывания для σ - и π -связей равно $2 : 1$. При взаимодействии атомов в первую очередь образуются σ -связи, а затем — дополнительно одна или две π -связи в зависимости от числа валентных электронов. Соответствующие связи называются двойными или тройными; простые σ -связи называются одинарными.

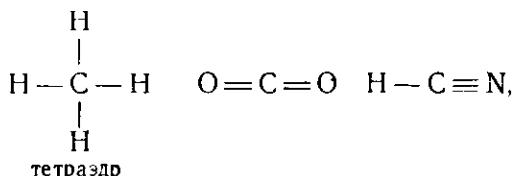
На каждом энергетическом уровне молекулы, так же как и атома, по принципу Паули, могут разместиться два электрона с противоположными

спинами. В образовании одинарной связи участвуют два электрона, двойной связи — четыре и в тройной связи — шесть электронов. Меньшая энергия π -связей по сравнению с σ -связями объясняет повышенную реакционную способность соединений с кратными связями по сравнению с соединениями с одинарными связями. В химии углерода кратные связи весьма распространены. Эти связи существенны в ароматических и вообще в циклических соединениях углерода, в которых взаимодействие π -электронов обусловливает плоскую форму молекул (бензол, нафталин, плоские атомные сетки в графите). Алифатические соединения углерода характеризуются одинарными связями *.

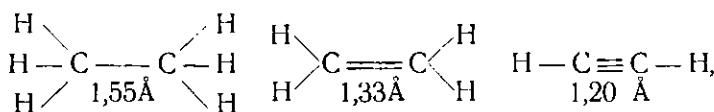
Кратность связи и межатомные расстояния

Атом, имеющий валентность v , может образовывать различное число связей k . При образовании атомом только одинарных связей его валентность определяется просто числом связей $v = k$. Одинарные связи образуются в соединениях многовалентного атома с одновалентными атомами. В этих соединениях, например в молекулах гидридов HF , H_2O , NH_3 , CH_4 , легко установить валентность атомов второго элемента. Случай $k < v$ относится к кратным связям. В ковалентных соединениях кратность связи $\kappa = \frac{v}{k}$ меняется в пределах $1 \leq \kappa \leq 3$. Случай $k > v$, для которого $\kappa < 1$, относится к металлической и ионной связи. Чем выше кратность связи, изображаемая в химии числом черточек валентности, тем больше энергия взаимодействия атомов и тем короче межатомные расстояния. Это можно показать на примере связей, образуемых углеродом.

В молекулах метана, углекислоты и синильной кислоты, имеющих строение



четырехвалентный атом углерода способен образовывать одинарные, двойные и тройные связи. В молекулах этана, этилена и ацетилена, имеющих строение



кратные связи сбрасывают друг с другом атомы углерода. Межатомные расстояния $\text{C}-\text{C}$ в этих молекулах закономерно уменьшаются с увеличением кратности связи. В кристаллах алмаза и графита атомы углерода образуют соответственно 4 и 3 связи с кратностями $\kappa = 1$ и $\kappa = \frac{4}{3} = 1,33$. Различию кратностей отвечает различие межатомных расстояний $\text{C}-\text{C}$ в алмазе ($1,54 \text{ \AA}$) и в графите ($1,41 \text{ \AA}$). В молекуле бензола C_6H_6 , имеющей форму правильного шестиугольника, каждый атом углерода образует две

* С увеличением межатомного расстояния прочность π -связей убывает быстрее, чем σ -связей. Образование кратных связей более благоприятно для атомов малого радиуса. Помимо углерода, кратные связи образуют только азот, кислород и в отдельных случаях сера.

связи с атомами углерода и одну связь с атомом водорода. Кратность связей С—С в бензоле $\kappa = \frac{4-1}{2} = \frac{3}{2} = 1,50$ выше, чем в графите, а межатомное расстояние 1,39 Å несколько короче. На рис. 55 нанесены длины связей С—С в зависимости от кратности. Повышение кратности от $\kappa = 1$ до $\kappa = 3$ соответствует укорочению связи на 0,34 Å, то есть на 22% по сравнению с одинарной связью. С переходными металлами IVA- и VA-подгрупп углерод образует карбиды с кубической структурой типа NaCl и с координационным числом $k = 6$. Полагая, что углерод в этих карбидах сохраняет валентность $v = 4$, находим кратность образуемых им связей $\kappa = \frac{4}{6} = \frac{2}{3}$.

Из длины связи М—С, используя значение атомных радиусов металлов с поправкой на координационное число $k = 6$, для радиуса атома углерода в этих карбидах получаем 0,80 Å, что превышает ковалентный радиус углерода 0,77 Å для одинарной связи. Вычисленное отсюда значение длины связи С—С для $\kappa = \frac{2}{3}$ нанесено на рис. 55 пунктиром.

Сохранение валентности атома в различных соединениях независимо от координационного числа показывает, что кратность связи может быть как целым, так и дробным числом.

Для металлических и ионных связей $\kappa < 1$. В этих случаях также имеет место зависимость межатомных расстояний от кратности связей. Эту зависимость обычно выражают в виде поправки на атомные и ионные радиусы для различных координационных чисел (см. табл. 37, а и б, стр. 184—185). Изменение координационного числа не всегда обусловлено изменением кратности связи. В некоторых случаях это вызывается изменением валентности атома. Так, в молекуле окиси углерода CO и в молекуле углекислоты CO₂, имеющей линейную симметричную структуру O=C=O, межатомные расстояния углерод — кислород близки (1,13 и 1,15 Å) и соответствуют длине двойной связи C=O. Понижение координационного числа атома углерода в молекуле CO связано с понижением его валентности. Неполное использование валентностей атома углерода проявляется в повышенной реакционной способности окиси углерода по сравнению с химически инертной углекислотой.

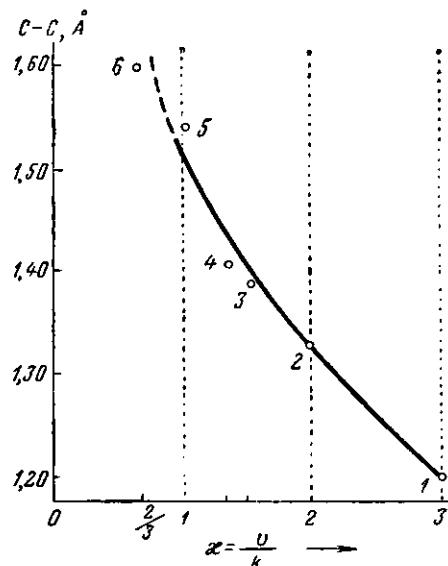


Рис. 55. Зависимость межатомного расстояния С—С от кратности связи: 1 — ацетилен, 2 — этилен, 3 — бензол, 4 — графит, 5 — алмаз, этан, 6 — карбиды металлов

Схема уровней двухатомных молекул

Полная схема уровней молекулы состоит из совокупности всех расщепленных атомных уровней. Величина расщепления зависит от степени перекрывания волновых функций, которая, при прочих равных условиях, увеличивается с уменьшением межъядерного расстояния. Существенно, что схема молекулярных уровней переходит в схему атомных уровней не только при $R \rightarrow \infty$ (исходные атомы A, B), но также и при $R \rightarrow 0$. Это

соответствует слиянию обоих ядер и образованию «объединенного атома» А + В.

На рис. 56 показана схема для молекул, состоящих из одинаковых атомов. Низший уровень молекулы $1s$ переходит в низший уровень объединенного атома $1s$. Следующий уровень σ^*1s переходит в уровень $2s$, что вытекает из сходства симметрий соответствующих волновых функций (рис. 54). На рис. 57 изображена последовательность низших энергетических уровней двухатомных молекул и, в виде примера, электронное строение молекулы O_2 . Зная последовательность уровней, можно найти электронное

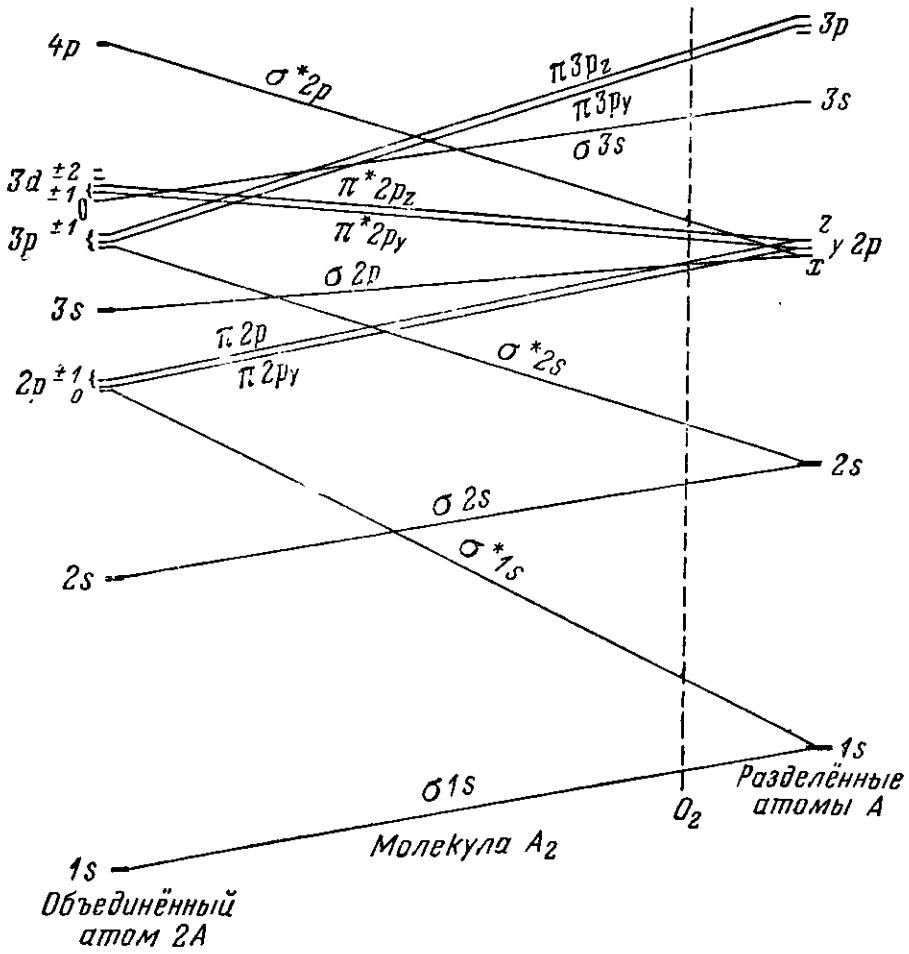


Рис. 56. Схема уровней двухатомных молекул типа A_2

строительство молекулы и определить ряд ее свойств (прочность связи, магнитные свойства и т. д.). Положение энергетических уровней, как следует из рис. 56, меняется в зависимости от межъядерного расстояния. Поэтому близкие уровни, например $\sigma 2p$ и $\pi 2p$, и особенно уровни с более высокими значениями главного квантового числа, могут перекрываться. В табл. 17 приведено электронное строение некоторых простейших молекул и их ионов, указана кратность связи (одинарная связь принята за единицу), определяемой по разности между числом связывающих и разрывающих электронов (то есть электронов, находящихся на молекулярных уровнях, лежащих соответственно ниже и выше нерасщепленных атомных уров-

ней), а также даны энергии диссоциации. В последней графе приведены спектроскопические обозначения состояний молекулы, где индекс сверху означает мультиплетность спектра (1 — синглеты, 2 — дублеты, 3 — триплеты), греческая буква — суммарный момент электронов относительно оси, подстрочный индекс — симметрию молекулы).

Данные табл. 17 в соответствии с опытом показывают, что инертные газы, а также бериллий не образуют двухатомных молекул. Атомы остальных элементов образуют молекулы, энергии диссоциации которых находятся в соответствии с кратностями связи, определяемыми по избытку связывающих электронов. У молекул с одинарными связями (H_2 , Li_2) энергия связи тем меньше, чем больше межатомное расстояние, так как увеличение расстояния приводит к меньшему значению интеграла перекрывания. Большинство двухатомных молекул H_2 , Li_2 , N_2 , F_2 диамагнитно, так как занятие молекулярных уровней парами электронов приводит к компенсации спиновых и орбитальных моментов. Интересным исключением является парамагнитная молекула O_2 , обладающая собственным магнитным моментом, равным двум магнетонам Бора. В молекуле кислорода всего имеется 16 электронов, последовательно заполняющих все низшие молекулярные уровни (рис. 57), вплоть до уровня $\pi^* 2 p$, на который приходятся 2 электрона. Этот уровень двукратно вырожден и содержит две ячейки. По правилу, аналогичному правилу Хунда, эти ячейки занимают два электрона с параллельной ориентацией спинов. Объяснение магнитных свойств молекулы кислорода наряду с полным расчетом энергии и межъядерного расстояния в молекуле водорода было крупным успехом квантовой теории молекул.

Оба электрона на уровне $\pi^* 2 p$ в молекуле кислорода являются разрыхляющими. Удаление одного из них повышает энергию связи. Поэтому энергия диссоциации молекулярного иона O_2^+ больше энергии диссоциации нейтральной молекулы O_2 . В молекуле азота N_2 число валентных электронов на 2 меньше, чем в молекуле кислорода. Все 2 p -электроны в молекуле N_2 — связывающие. Удаление одного из них приводит к понижению энергии диссоциации иона N_2^+ по сравнению с молекулой N_2 .

При образовании молекул многоэлектронными атомами степень перекрывания облаков внутренних и внешних электронов различна. Рассмотрим это на примере K -электронов. При полном заполнении молекулярных уровней ($\sigma 1 s)^2 (\sigma^* 1 s)^2$ суммарная плотность электронов, находящихся

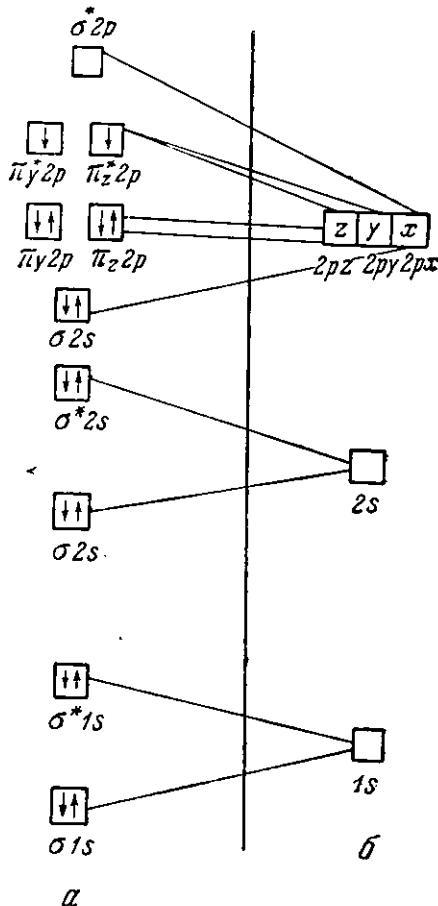


Рис. 57. Последовательность энергетических уровней двухатомных молекул типа A_2 : а — молекулярные уровни, б — атомные уровни

Электронные конфигурации некоторых двухатомных молекул и молекулярных ионов типа A_2 в основном состоянии

Молекула	$\sigma 1s$	$\sigma^* 1s$	$\sigma 2s$	$\sigma^* 2s$	$\sigma 2p$	$\pi_1^* 2p, \pi_2^* 2p$	$\pi_1^* 2p, \pi_2^* 2p$	Число валентных электронов	Кратность связи	Энергия диссоциации, эВ	Спектроскопический символ
	связывающих	разрывающих									
H_2^+	1							1	$1_{\frac{1}{2}}$	2,64	$^2\Sigma_g$
H_2	2							2	$1_{\frac{1}{2}}$	4,72	$^1\Sigma_g$
He_2^+	2	1						2	$1_{\frac{1}{2}}$	(2,5)	$^2\Sigma_u$
He_2	2	2						2	0	0	$^1\Sigma_g$
Li_2	2	2	2	2				2	0	1,4	$^1\Sigma_g$
Be_2	2	2	2	2	1	22		2	0	0	$^1\Sigma_g$
N_2^+	2	2	2	2				7	2	$2_{\frac{1}{2}}$	$^2\Sigma_g$
N_2	2	2	2	2	2	22		8	2	3	$^1\Sigma_g$
O_2^+	2	2	2	2	2	22		8	3	$2_{\frac{1}{2}}$	$^2\Pi_g$
O_2	2	2	2	2	2	22	11	8	4	6,48	$^3\Sigma_g$
F_2^+	2	2	2	2	2	22	21	8	5	5,08	$^2\Pi_g$
F_2	2	2	2	2	2	22	22	8	6	1	(2,8)
Ne_2	2	2	2	2	2	22	22	2	8	0	$^1\Sigma_g$

на этих уровнях, определяется выражением

$$2 \frac{(\psi_A + \psi_B)^2}{2(1+S)} + 2 \frac{(\psi_A - \psi_B)^2}{2(1-S)} = \frac{2}{1-S} (\psi_A + \psi_B - 2S\psi_A\psi_B). \quad (IV,10)$$

Значения знаменателей соответствующих членов в (10) определяются из условий нормировки волновых функций $N^2 \int \psi^2 dr = 1$. Величина интеграла перекрывания S для K -оболочек быстро убывает с увеличением числа электронов в атоме. В молекуле H_2 $S = 0,68$, в молекуле Li_2 $S = 0,01$, а для атомов углерода на расстоянии одинарной связи (алмаз $R = 1,54 \text{ \AA}$) $S = 10^{-5}$. Выражение (10) при $S = 0$ переходит в $2(\psi_A + \psi_B)$, то есть в сумму электронных облаков неизменных K -оболочек обоих атомов. Отсюда следует возможность и целесообразность разделения электронов на внутренние, не затрагиваемые химической связью, и внешние валентные, участвующие в химической связи. Схема молекулярных уровней, подобная схеме рис. 56, относится к валентным уровням. Энергетическое состояние внутренних электронов описывается диаграммами соответствующих атомных уровней. Неизменность состояний внутренних электронов атомов в молекулах и кристаллах подтверждает правомочность использования в качестве начального приближения физической модели, лежащей в основе метода линейной комбинации атомных орбит.

Энергии связи и межатомные расстояния в двухатомных гомополярных молекулах

В табл. 18 приведены значения энергии связей и межатомные расстояния в двухатомных молекулах, образованных элементами В-подгрупп, а также IA-подгруппы.

Таблица 18

Энергии диссоциации D_0 и межатомные расстояния r в гомополярных двухатомных молекулах элементов В-подгрупп

	IA	IIIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB
$D, \text{ эв}$ $r, \text{ \AA}$	Li 1,14 2,67	Be	B 3,0 2,59	C 3,6 1,31	N 7,38 1,09	O 5,08 1,21	F 2,8 1,45
$D, \text{ эв}$ $r, \text{ \AA}$	Na 0,76 3,08	Mg	Al	Si	P 5,03 1,89	S 3,6 1,90	Cl 2,48 2,01
$D, \text{ эв}$ $r, \text{ \AA}$	K 0,51 3,92	Zn	Ga	Ge	As 3,96	Se 2,7 2,19	Br 1,97 2,28
$D, \text{ эв}$ $r, \text{ \AA}$	Rb 0,49	Cd 0,09	In	Sn	Sb (3,7)	Te 2,3 2,59	J 1,54 2,66
$D, \text{ эв}$ $r, \text{ \AA}$	Cs 0,45	Hg 0,08	Te	Pb (0,7)	Bi 3,34		

С возрастанием порядкового номера в пределах каждой подгруппы межатомные расстояния в молекулах увеличиваются, а энергии диссоциации соответственно уменьшаются вследствие уменьшения интеграла перекрывания. Сближение энергетических уровней для электронных состояний с повышением главного квантового числа и соответственно уменьшение энергий возбуждения позволяет атомам более тяжелых элементов В-подгруппы использовать наряду с основными валентностями также и высшие валентности. Возбуждение новых валентностей приводит к повышению валентности на числа, кратные двум. Так, у галоидов наряду с основной валентностью 1 известны высшие валентности 3, 5 и 7, что подтверждается существованием молекул ClF_3 , JF_5 , Cl_2O_7 . Элементы VIB-подгруппы — сера, селен, теллур, — помимо основной валентности 2, обнаруживают валентность 4 и 6. Элементы VB-подгруппы — мышьяк, сурьма, висмут, — помимо основной валентности 3, имеют валентность 5.

В ряду молекул F_2 , O_2 , N_2 энергии диссоциации возрастают, так как увеличивается кратность связи $\text{F} = \text{F}$, $\text{O} = \text{O}$, $\text{N} = \text{N}$. Трехвалентный атом азота химически более активен, чем двухвалентный атом кислорода. Однако молекулярный азот менее активен, чем молекулярный кислород (азот в переводе значит «недеятельный»), а последний менее активен, чем молекулярный фтор. Это объясняется различием кратности связей и соответственно различием энергии диссоциации указанных молекул. В молекуле C_2 по сравнению с молекулой N_2 происходит не повышение, а понижение кратности связи. Связи в молекуле C_2 двойные, а не четверные, и отвечают двухвалентному состоянию атома углерода. Основным валентным состоянием атома углерода является четырехвалентное. В молекуле C_2 (так же, как и в молекуле окиси углерода CO) эта валентность не реализуется. Отсут-

ствие молекул типа $C \equiv C$ показывает невозможность образования четверных связей, что является следствием правила пространственного квантования. Высшая возможная кратность химической связи равна трем.

Спектроскопически установлено существование в газовой фазе двухатомных молекул щелочных металлов. Энергии диссоциации в межъядерные расстояния в этих молекулах с увеличением порядкового номера меняются так же, как и в молекулах галоидов. В обоих случаях связи в молекулах являются ковалентными двухэлектронными (одинарными) связями. Различие в строении валентных оболочек атомов галоидов и щелочных металлов приводит к существенному различию в насыщенности связей. Связи в молекулах галоидов насыщены, а в молекулах щелочных металлов не насыщены. Это проявляется в различном строении кристаллов галоидов и щелочных металлов.

Многоатомные молекулы

В многоатомных молекулах валентные электроны движутся по орбитам охватывающим несколько ядер. Молекулярные орбиты в этом случае представляют линейную комбинацию атомных орбит $\psi_A, \psi_B, \psi_C \dots$, $\psi = c_A \psi_A + c_B \psi_B + c_C \psi_C + \dots$. Примем во внимание условие образования наиболее эффективных связей (наибольшее перекрывание волновых атомных функций).

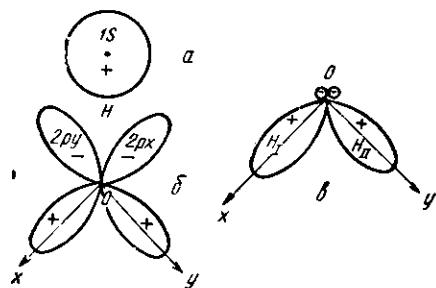


Рис. 58. Строение молекулы воды

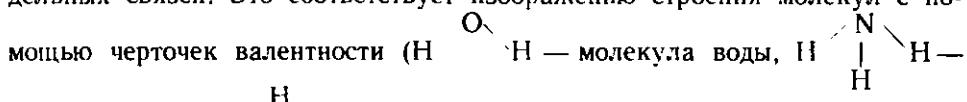
(рис. 58) этих электронов ориентированы взаимно-перпендикулярно. Наибольшее перекрывание волновых функций атома кислорода с волновыми функциями атомов водорода осуществляется при размещении атомов водорода по направлениям осей X и Y , связанных с атомом кислорода. В результате образуется трехатомная молекула H_2O , имеющая треугольное строение.

Так как атомы кислорода более электроотрицательны, чем атомы водорода, то связи $O—H$ имеют дипольный момент с отрицательным концом диполя на атоме кислорода. Векторное сложение дипольных моментов $O—H$ -связей приводит к значительному электрическому моменту молекулы воды, объясняющему ее полярные свойства. Отталкивание положительных концов диполей (протонов) вызывает увеличение валентного угла от 90° до $104^\circ 5^\circ$. В молекуле воды атом кислорода занимает доминирующее положение и связан с двумя атомами водорода. Длина связи $O—H$ $1,07 \text{ \AA}$, что примерно равно сумме ковалентных радиусов атомов кислорода и водорода $r_O + r_H = 0,66 + 0,37 = 1,03 \text{ \AA}$. Расстояние между протонами в молекуле воды ($\sim 1,6 \text{ \AA}$) значительно превышает соответствующее расстояние в молекуле водорода $H—H$ ($0,74 \text{ \AA}$). Это показывает, что в молекуле воды между про-

* Увеличение валентного угла может объясняться участием в связях s -состояния и наложением тетраэдрической sp^3 -гибридизации (см. далее).

тонами нет непосредственного взаимодействия, сравнимого по величине с взаимодействием между атомами водорода и кислорода. Основную роль в молекуле воды играют связи О—Н. Валентное состояние атома кислорода (p^2 -электроны) определяет треугольное строение молекулы воды.

Изложенное показывает, что в многоатомных молекулах можно выделить атомы, непосредственно друг с другом связанные и не связанные, и рассматривать молекулу как систему, образованную совокупностью отдельных связей. Это соответствует изображению строения молекул с по-



Подобное описание строения упрощенно, но в ряде случаев вполне удовлетворительно, поскольку свойства отдельных пар связанных атомов при одном и том же валентном состоянии этих атомов (свойства связей) в различных молекулах остаются почти одинаковыми. Свойствами, характеризующими связи, являются: структурные характеристики (межатомные расстояния, координации, валентные углы), прочность связи (энергия, частоты колебаний), электрические, магнитные, оптические и другие свойства молекул. Однако разложение молекул на аддитивную совокупность отдельных связей возможно не во всех случаях; например, в молекулах с кратными сопряженными связями (бензол), а также в кристаллах с электронной проводимостью (графит, металлы), свойства которых определяются всем коллективом валентных электронов, оно невозможно.

Рассмотрим сначала строение молекул, в которых такое разложение возможно, например молекулу воды. В этой молекуле вместо комбинации из четырех атомных орбит

$$c_1\text{H}_1(1s) + c_2\text{H}_2(1s) + c_3\text{O}(2p_x) + c_4\text{O}(2p_y)$$

можно взять две одинаковые комбинации из двух атомных орбит

$$\psi_1 = \text{H}_1(1s) + \lambda\text{O}(2p_x) \quad \text{и} \quad \psi_{11} = \text{H}_2(1s) + \lambda\text{O}(2p_y), \quad (\text{IV},11)$$

соответствующие двум связям О—Н. Отметим, что вследствие ортогональности функций p_x и p_y интеграл перекрывания

$$\int \psi(p_x) \psi(p_y) d\tau = 0.$$

У элементов VB-подгруппы основное валентное состояние определяется тремя p -электронами, образующими 3 взаимно-перпендикулярные связи. Поэтому молекула аммиака имеет пирамидальное строение. Благодаря расщеплению протонов валентный угол, как и в молекуле воды, несколько увеличивается.

Гибридизация электронных состояний (направленные валентности)

Мы рассмотрели связи, образуемые атомами, имеющими несколько валентных электронов одинакового типа (p^2 и p^3). В случаях, когда тип присоединенных атомов одинаков, естественно ожидать эквивалентности всех связей.

Перейдем теперь к рассмотрению связей, образуемых атомами, имеющими валентные электроны разного типа s , p , d . Начнем со случая, когда в валентной оболочке имеются только s - и p -электроны. Пусть валентная оболочка содержит один s - и один p -электрон (валентное sp -состояние, например,

возбужденный атом Be*, Mg*, Zn* и т. д.); для определенности будем считать p -электрон p_z -электроном. s - и p -электроны могут образовать две связи, что подтверждается существованием молекул ZnCl₂, ZnBr₂ и т. д. Различие валентных электронов указывает на возможную неэквивалентность образуемых ими связей. s -Электрон образует более слабую связь, чем связь, образуемая p -электроном. Если, исходя из условия максимального перекрывания, измерять прочность связи максимальным значением угловой части волновой функции и принять прочность s -связи за единицу, то прочность p -связи будет $\sqrt{3} = 1,732$, то есть значительно больше, чем s -связи. На основании принципа суперпозиции попробуем образовать из исходных s и p_z волновых функций две новые волновые функции

$$\psi_1 = a_1 s + b_1 p_z; \quad \psi_2 = a_2 s + b_2 p_z, \quad (IV,12)$$

где a_i, b_i — коэффициенты, для определения которых используем 1) условие нормировки волновых функций $\int \psi_i^2 d\tau = 1$, 2) условие ортогональности $\int \psi_i \psi_k d\tau = 0$ и 3) условие эквивалентности функций ψ_i и ψ_k . Волновые функции, образованные из функций разного типа и удовлетворяющие условию эквивалентности, назовем гибридными электронными функциями. Из сферичности s -состояния и условия эквивалентности следует $a^2 + \frac{1}{2}$

$$a_1 = a_2 = a = \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (IV,13)$$

Из условия нормировки и ортогональности s - и p -функций имеем

$$a^2 + b_1^2 = 1, \text{ откуда } b_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (IV,14)$$

Из условия ортогональности гибридных функций ψ_1 и ψ_2 имеем

$$\int \psi_1 \psi_2 d\tau = a^2 + b_1 b_2 = \frac{1}{2} + \frac{b_2}{\sqrt{2}}, \quad b_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (IV,15)$$

Подставляя в (12) значения коэффициентов из (13), (14) и (15), получаем выражение гибридных функций:

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} s + \frac{1}{\sqrt{2}} p_z = \frac{1}{\sqrt{2}} + \sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta, \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} s - \frac{1}{\sqrt{2}} p_z = \frac{1}{\sqrt{2}} - \sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta. \end{aligned} \right\} \quad (IV,16)$$

Нетрудно видеть, что обе гибридные волновые функции дают одинаковое распределение электронной плотности: одна — в направлении оси Z , другая — $-Z$ (валентный угол равен 180°), что объясняет линейную форму молекул типа ZnCl₂ и эквивалентность обеих связей Zn — Cl_I и Zn — Cl_{II}. Прочность связей гибридных функций

$$(\psi_1)_{\max} = (\psi_2)_{\max} = \frac{1 + \sqrt{3}}{\sqrt{2}} = 1,932 \quad (IV,17)$$

значительно превосходит прочность связей, образуемых не только s - и p -электронами. Это показывает потенциальную энергетическую выгодность гибридных связей по сравнению со связями, образуемыми электронами в неизменном s - или p -состояниях.

Найдем гибридные функции для sp^2 -электронов. Положим, что это будут p_x - и p_y -электроны, тогда

$$\left. \begin{array}{l} \psi_1 = a_1 s + b_1 p_x + c_1 p_y \\ \psi_2 = a_2 s + b_2 p_x + c_2 p_y \\ \psi_3 = a_3 s + b_3 p_x + c_3 p_y \end{array} \right\} \quad (\text{IV},18)$$

Из условия эквивалентности $a_i^2 = \frac{1}{3}$, $a_1 = a_2 = a_3 = a = \frac{1}{\sqrt{3}}$.

Пусть функция ψ_1 имеет максимум по направлению оси X , тогда в ее образовании функция p_y практически не принимает участия и поэтому можно положить $c_1 = 0$. Из условия нормировки $b_1 = \sqrt{\frac{2}{3}}$. Из условия ортогональности $\int \psi_1 \psi_2 d\tau = 0$ получаем $b_2 = -\frac{1}{\sqrt{6}}$. Условие нормировки в применении к ψ_1 дает $c_2^2 = 1 - a_2^2 - b_2^2 = \frac{1}{2}$.

Аналогичным образом находим $b_3 = b_2$ и $c_3^2 = c_2^2$, откуда $c_2 = +\frac{1}{\sqrt{2}}$ и $c_3 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$ (или наоборот). Вводя найденные значения коэффициентов в (18), получим

$$\left. \begin{array}{l} \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} s + \sqrt{\frac{2}{3}} p_x = \frac{1}{\sqrt{3}} + \sqrt{2} \cos \varphi, \\ \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} s - \frac{1}{\sqrt{6}} p_x + \frac{1}{\sqrt{2}} p_y = \frac{1}{\sqrt{3}} - \\ - \frac{1}{\sqrt{2}} \cos \varphi + \sqrt{\frac{3}{2}} \sin \varphi, \\ \psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} s - \frac{1}{\sqrt{6}} p_x - \frac{1}{\sqrt{2}} p_y = \frac{1}{\sqrt{3}} - \\ - \frac{1}{\sqrt{2}} \cos \varphi - \sqrt{\frac{3}{2}} \sin \varphi. \end{array} \right\} \quad (\text{IV},19)$$

Нетрудно видеть, что функция ψ_2 имеет максимальное значение в направлении, для которого $\varphi = 120^\circ$, а функция ψ_3 — в направлении с $\varphi = 240^\circ$. Три гибридные sp^2 -связи равномерно распределены на плоскости, образуют друг с другом валентные углы в 120° и направлены к вершинам равностороннего треугольника, в центре которого помещается рассматриваемый атом. Таково строение плоских треугольных молекул BF_3 , BCl_3 и др. Прочности всех рассматриваемых связей одинаковы и равны

$$(\psi_1)_{\max} = (\psi_2)_{\max} = (\psi_3)_{\max} = \frac{1}{\sqrt{3}} + \sqrt{2} = 1,991, \quad (\text{IV},20)$$

что превышает прочность связи не только s - и p -состояний, но и прочность гибридных sp -функций.

В s - и p -ячейках может находиться не более четырех валентных электронов, образующих sp^3 -группу. Найдем для них гибридные функции. Это будут функции типа

$$\psi_i = a_i s + b_i p_x + c_i p_y + d_i p_z. \quad (\text{IV},21)$$

$$(i = 1, 2, 3, 4).$$

Из условия эквивалентности $a_i^2 = \frac{1}{4}$

$$a_1 = a_2 = a_3 = a_4 = a = \frac{1}{2}. \quad (\text{IV},22)$$

Условия нормировки дают 4 соотношения типа

$$\frac{1}{4} + b_i^2 + c_i^2 + d_i^2 = 0. \quad (\text{IV},23)$$

Условия ортогональности дают 6 соотношений типа

$$\frac{1}{4} + b_i b_k + c_i c_k + d_i d_k = 0. \quad (\text{IV},24)$$

Положим, что функция ψ_1 имеет максимум в направлении оси Z ; тогда участие функций p_x и p_y в образовании этой функции незначительно и это дает 2 дополнительных отношения

$$b_1 = c_1 = 0. \quad (\text{IV},25)$$

Перечисленных 16 условий достаточно для определения всех коэффициентов в (21). Так, из условия нормировки для ψ_1 находим $b_1 = \sqrt{1 - a^2} = \frac{\sqrt{3}}{2}$, следовательно,

$$\psi_1 = \frac{1}{2} s + \frac{\sqrt{3}}{2} p_z = \frac{1}{2} + \frac{3}{2} \cos \theta. \quad (\text{IV},26)$$

Аналогичные выражения можно получить и для остальных гибридных функций. Анализ положения максимумов гибридных функций показывает, что они равномерно распределены в пространстве и направлены по диагоналям правильного тетраэдра. Валентные углы между связями $109^\circ 28'$. Таково строение молекулы метана CH_4 . Прочность гибридных sp^3 -связей, как видно из (26), равна 2 и больше прочности всех ранее рассмотренных связей.

Покажем, что среди возможных связей, образуемых s - и p -электронами, гибридные sp^3 -связи обладают максимальной прочностью. Напишем выражение гибридной функции (26) (в направлении оси Z) в виде

$$\psi_1 = a_1 s + d_1 p_z = a_1 + \sqrt{3}(1 - a_1^2). \quad (\text{IV},27)$$

Найдем значение коэффициента a_1 из условия максимума $\frac{d\psi_1}{da} = 0$, что приводит к уравнению

$$1 - \frac{\sqrt{3} a_1}{(1 - a_1^2)^{1/2}} = 0, \quad (\text{IV},28)$$

из которого получаем $a_1 = \frac{1}{2}$. Это совпадает со значением a , найденным ранее из условия эквивалентности.

Если тетраэдрические гибридные функции написать не в тригональной установке, как ранее (ось Z была направлена по тройной оси симметрии тетраэдра), а в установке по кубическим осям (оси X, Y, Z направлены по двойным осям симметрии тетраэдра), то выражения гибридных sp^3 -функций через атомные функции примут более симметричный вид:

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \psi_{1\text{III}} = \frac{1}{2} (s + p_x + p_y + p_z), \\ \psi_2 &= \psi_{1\text{II}} = \frac{1}{2} (s - p_x - p_y - p_z), \\ \psi_3 &= \psi_{1\text{I}} = \frac{1}{2} (s - p_x + p_y - p_z), \\ \psi_4 &= \psi_{1\text{II}} = \frac{1}{2} (s - p_x - p_y + p_z). \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV},29)$$

Найденные выше гибридные функции, образованные из s и p волновых функций, описывают основные валентные состояния атомов с s - и p -электронами (атомы элементов В-подгрупп). Рассмотрим это на примере атомов углерода, для большинства соединений которого характерны три валентных состояния, описываемых гибридными sp^3 , sp^2 - и sp -функциями (σ -связи). sp^3 -Гибридизация осуществляется в соединениях с тетраэдрическим атомом углерода, открытым в органической химии во второй половине прошлого века (алифатические соединения). Тетраэдрические связи характерны для одной из модификаций углерода — кристалла алмаза, а также кристаллов кремния, германия и серого олова. В этих кристаллах атомы образуют четыре σ -связи, что определяет координационное число в структуре типа алмаза $k=4$. sp^2 -Гибридизация имеет место в молекулах типа формальдегида $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$, в молекулах ароматических соединений (бензол C_6H_6 и др.). В этих соединениях атом углерода образует три компланарные σ -связи, что определяет координационное число атома углерода $k=3$. Четвертый валентный p_z -электрон атома углерода образует дополнительную π -связь. sp -Гибридизация характерна для другой модификации углерода — графита. sp -Гибридизация осуществляется в молекулах углекислоты $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ и сероуглерода CS_2 , в молекуле аллена $\text{H}\text{C}=\text{C}=\text{C}\text{H}$ и в других молекулах, в которых атом углерода образует две двойные связи. В указанных соединениях атом углерода образует две линейные σ -связи, что согласуется с наблюдаемой на опыте линейной формой соответствующих молекул и определяет координационное число атома углерода $k=2$. Два других валентных p -электрона атома углерода образуют две дополнительные π -связи.

Выяснение роли гибридных состояний в образовании межатомных связей (Л. Паулинг, 1928) явилось крупным успехом теории и позволило понять причину возникновения направленности связей. Рассмотренные выше гибридные состояния по существу представляют собой различные способы пространственного разложения плотности валентных электронов, совместимые с законами движения электронов в атомах (сохранение момента количества движения, нормировка волновых функций, ортогональность). При межатомном взаимодействии осуществляется такое перераспределение электронной плотности атома, которое сопровождается наибольшим выигрышем энергии взаимодействия.

Теория гибридных состояний позволила не только объяснить ранее известные валентные состояния, как это имело место для соединений углерода, но и предсказать новые типы координаций, открытые впоследствии на опыте. Речь идет о валентных состояниях атомов, содержащих наряду с s - и p -также и d -электроны, то есть об атомах переходных металлов. Рассмотрение угловых частей волновых d -функций показывает, что наибольшая прочность связи, образуемой d -электроном $V5 = 2,236$, превосходит прочность связей s -, p -электронов и их гибридных функций. Наибольшая прочность гибридной функции, которую можно образовать из s -, p - и d -функций, равна 3. Участие d -электронов в гибридизации повышает прочность связи.

Из большого числа гибридных функций, составляемых на основе s -, p - и d -функций, укажем на несколько наиболее важных. d^3s -Гибридизация приводит к тетраэдрическим связям и аналогична sp^3 -гибридизации. dsp^2 -Гибридизация приводит к четырем компланарным связям, образующим

валентные углы в 90° и направленным по диагоналям квадрата с прочностью 2,694. Подобная квадратная конфигурация была найдена в комплексных ионах переходных металлов типа $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ и т. д. d^2sp^3 -гибридизация приводит к шести взаимно-ортогональным связям, направленным по диагоналям октаэдра прочностью 2,923. Октаэдрическая координация весьма распространена в комплексных ионах $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и т. д.

Теория гибридных состояний показывает возможные типы конфигураций, но не позволяет сделать однозначного выбора между ними, так как оценка по прочности связи является очень грубой характеристикой энергии связи.

Свободные электронные пары

Не все валентные электроны данного атома принимают участие в образовании связи. Помимо связывающих и разрывающих электронов могут быть неиспользованные электроны, представленные в виде электронных пар с компенсированными спинами. Эти свободные электронные пары могут принимать участие в образовании дополнительных связей и существенные для понимания свойств молекул, атомы которых содержат такие свободные электронные пары.

Поясним существование электронных пар на примере молекул HCl , H_2O и NH_3 . В молекуле HCl имеет место б-связь, образованная $1s$ -электроном атома H и $3p_x$ -электроном атома Cl . В валентной оболочке Cl имеются еще электронные пары $3p_y$ и $3p_z$, которые могли бы образовать две π -связи. В атоме водорода π -связь могла бы образоваться за счет вакантного $2p$ -уровня, который имеет очень большую энергию, что исключает возможность образования π -связей в молекуле HCl . Таким образом, в этой молекуле, учитывая наличие трех s^2 -электронов, атом Cl имеет три свободные электронные пары. Подобно этому атом кислорода в молекуле воды имеет две свободные электронные пары, атом азота в молекуле аммиака — одну.

§ 2. МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Образование кристалла как следствие увеличения степени перекрывания волновых функций атомов

Перекрывание волновых функций имеет место при сближении не только двух, но и большего числа атомов. На рис. 59 показано перекрывание волновых $2s$ -функций атомов лития, расположенных на расстояниях, равных межатомным расстояниям в кристалле лития. Выигрыш энергии при увеличении числа перекрываний приводит к стремлению каждого из атомов образовать возможно большее число связей, то есть окружить себя возможно большим числом соседей. Это должно приводить к образованию структур, неограниченно простирающихся в пространстве, с плотной упаковкой частиц, так как такие структуры имеют наиболее высокие координационные числа. Как показывает

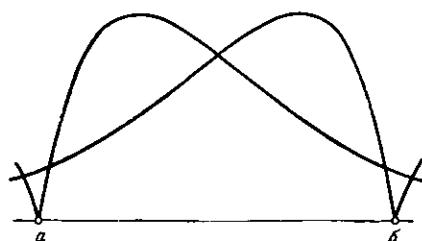


Рис. 59. Перекрывание волновых функций в кристалле лития

опыт, большинство металлов действительно кристаллизуется в нескольких простых высокосимметричных структурах с большими координационными числами (гл. VI). Образуют ли атомы неограниченный кристалл или отдельные молекулы (многоатомные, двухатомные или одноатомные), зависит от того, какому из указанных состояний отвечает минимум энергии системы.

Схема уровней кристаллов. Энергетические зоны

Представим образование кристалла путем последовательного присоединения атомов к произвольно выбранному первому атому. Рассмотрим какой-либо атомный уровень. В системе из двух атомов произойдет расщепление этого уровня на два уровня. В системе из трех атомов первоначальный уровень расщепляется на три уровня и т. д. В системе из N атомов исходный N -кратно вырожденный уровень расщепляется на N уровней (рис. 60). Так как общее число атомов в кристалле велико (в 1 см³ металла содержится около 10^{22} — 10^{23} атомов), то соседние уровни располагаются очень тесно и образуют квазинепрерывную полосу или энергетическую зону. В отличие от линейчатого энергетического спектра отдельных атомов, энергетический спектр верхних (валентных) заполненных уровней кристалла состоит из отдельных полос, в которых энергетические уровни последовательно заполняются в соответствии с принципом Паули.

Образование квазинепрерывных полос в энергетическом спектре кристалла объясняет возникновение непрерывных спектров испускания кристаллических веществ, а также аморфных и жидких тел. Непосредственное подтверждение зонной структуры энергетического спектра кристаллов дают

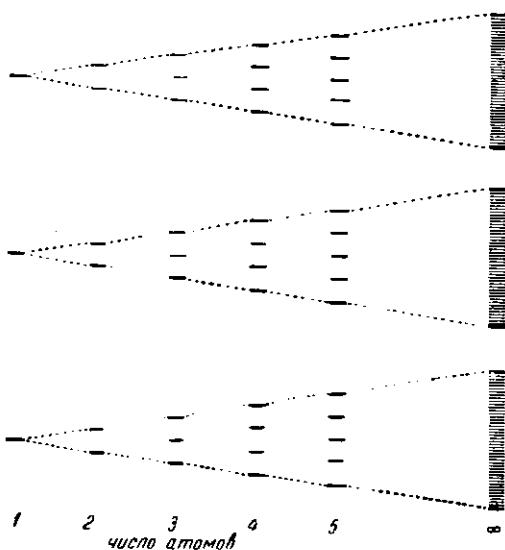


Рис. 60. Снятие вырождения в системе связанных атомов

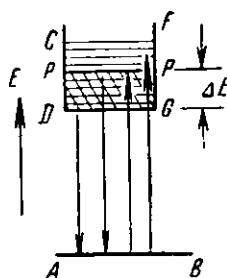


Рис. 61. Возникновение рентгеновских спектров



Рис. 62. Рентгеновские спектры испускания и поглощения

рентгеновские спектры испускания и поглощения. На рис. 61 AB — один из нижних энергетических уровней атомов в кристалле, который практически мало меняется. $CDGF$ — валентная зона кристалла, в которой заполнены все уровни от дна зоны DG до верхнего заполненного края PP . Рентгеновские спектры испускания возникают при переходах с одного из заполненных уровней на свободный нижний уровень. Благодаря конечной глубине заполнения зоны ΔE спектральные линии имеют конечную ширину

и определенную форму. Узкая линия рентгеновского спектра испускания для газа (рис. 62, а) превращается в широкую линию для кристалла (рис. 62, б). Распределение интенсивности по ширине линий

$$I(v) = J(E) \approx p(E) \cdot n(E) \quad (IV,30)$$

определяется произведением двух множителей: $n(E)$ — плотностью распределения уровней в полосе и $p(E)$ — вероятностью перехода электрона с одного из занятых уровней на свободный нижний уровень. Рентгеновский спектр поглощения возникает при перебросе электрона с одного из нижних уровней в незаполненную часть зоны. На непрерывной кривой поглощения, изменяющейся, как показывает теория, по закону $\approx \text{arc} \lg v$, в случае кристалла появляется «край поглощения» (рис. 62, в), положение и форма которого определяются плотностью уровней и вероятностью переходов в незаполненную часть зоны $J'(E) = p'(E) \cdot n'(E)$. Кривая $J'(E)$ показана на рис. 62, в пунктиром. Исследование рентгеновских спектров кристаллов позволяет получить важные энергетические характеристики последних.

Зонная структура энергетического спектра кристалла вытекает из решения идеализированной квантовомеханической задачи о движении электрона в периодическом поле (гл. I, § 8).

Характеристики металлической связи

Для атомов металлов характерно образование структур, в которых число связей, определяемое числом ближайших соседей, превышает число валентных электронов ($k > v$). Так, в кристаллах щелочных металлов, атомы которых одновалентны, каждый атом образует $8 - 6 = 14$ связей: 8 связей с атомами первой координационной сферы более прочны, чем 6 связей с атомами второй координационной сферы, радиус которой только на 14% превышает радиус первой сферы. Среднее число связей можно принять равным ~ 12 (что соответствует координационному числу в плотных шаровых упаковках). В среднем по времени атом отдает в каждую связь по $1/12$ электрона, а два соседних атома в совокупности $1/6$ электрона, вместо двух электронов, приходящихся на «нормальную» одинаковую ковалентную связь. В структурах металлов мы имеем дело с дробными связями, кратность которых меньше единицы. Подобное положение имеет место и в рассмотренном ранее молекулярном ионе водорода H_2^+ , для которого кратность связи $\frac{1}{2}$ («одноэлектронная связь»).

Молярные энергии сублимации щелочных металлов в 1,5—2 раза выше, чем энергии диссоциации их двухатомных молекул.

Энергии сублимации Q и кратчайшие межатомные расстояния r_0 в кристаллах щелочных металлов

	Li	Na	E	Rb	Cs
$Q, \text{ эв}$	1,7	1,1	0,85	0,81	0,80
$r_0, \text{ \AA}$	3,03	3,72	4,50	4,95	5,3

Однако энергия каждой связи в металлическом кристалле меньше, чем в молекуле. В кристалле лития энергия одной связи в среднем составляет $\frac{1}{12} \cdot 1,7 \approx 0,14$ эв против 1,14 эв в молекуле Li_2 . Ослабление связей в кристаллах металлов подтверждается увеличением межатомных расстояний, которые на 10—15 % больше расстояний в двухатомных молекулах. Ослабление каждой связи в металлах по сравнению с одинарной связью с избытком перекрывается увеличением числа связей. Поэтому образование координационного кристалла энергетически выгоднее, чем образование

соответствующего количества молекул с небольшими координационными числами.

Металлическая связь является ненасыщенной. При такой связи обычно существует стремление к образованию структур с максимально высокими координационными числами типа плотных шаровых упаковок. Однако нельзя сказать, что поле атома металла обладает полной шаровой симметрией. На это указывает то, что для кубических металлических кристаллов не выполняются соотношения Коши, устанавливающие равенство некоторых упругих постоянных кристаллов, между частицами которых действуют центральные силы. На это указывает также то, что металлы кристаллизуются не только по типу плотнейших упаковок (упаковки шаров), но и по типу плотных упаковок (кубическая объемноцентрированная структура).

Основные и характерные для металлов физические свойства — большая электропроводность и металлический блеск — подтверждают представление о том, что валентные электроны обобществляются и могут двигаться в объеме всего кристалла. Указанные свойства уже давно рассматривались как свидетельство существования свободных электронов в металлах, которым в самом начале развития электронной теории металлов (Друде, 1905) приписывались свойства идеального газа. Однако последнее оказалось неверным, и классическую статистику Больцмана при дальнейшем развитии теории металлов пришлось заменить квантовой статистикой, учитывающей принцип Паули.

Металлический водород

Симметрия волновой функции атома водорода такая же, как и атома лития. Основываясь на идее максимального перекрытия волновых функций, интересно выяснить возможность образования водорода с высококоординационной структурой типа структуры щелочных металлов, то есть водорода в металлическом состоянии. Рассчитанная кривая энергии для такого гипотетического вещества (Вигнер и Хантингтон, 1935) обладает минимумом. Глубина этого минимума с поправкой на нулевую энергию дает энергию кристалла 10,6 ккал/моль и плотность 0,59 г/см³. Равновесное расстояние отвечает длине ребра элементарного куба $a = 1,78 \text{ \AA}$ и межатомному расстоянию $r = 1,54 \text{ \AA}$.

Металлический водород в принципе может существовать, но для этого требуется использование высших квантовых состояний. Поэтому при нормальном давлении (и низкой температуре) более устойчив кристалл молекулярного водорода H₂. Энергия молекулярной модификации составляет 52,4 ккал/моль при плотности 0,087 г/см³. С повышением давления энергия молекулярной модификации должна возрастать быстрее, чем металлической модификации. Приблизительная оценка показывает, что точка перехода из одной модификации в другую лежит при давлении порядка 300 000 атм.

На возможность существования водорода в металлическом состоянии, как отметил Убеллоде (1937), указывают гидриды некоторых переходных металлов, сохраняющие металлические свойства и имеющие решетку исходного металла. Большой способностью поглощать водород обладает палладий. Образование гидрида палладия, содержащего 39 ат. % водорода, сопровождается увеличением периода ячейки палладия на 3,5%. Полагая коэффициент сжимаемости гидрида палладия примерно таким же, как и для металлического палладия, можно рассчитать, что это соответствует увеличению внутреннего давления на $2,75 \cdot 10^5 \text{ атм}$, в согласии с результатом теоретического расчета.

§ 3. ГЕТЕРОПОЛЯРНАЯ СВЯЗЬ

Квантовая трактовка гетерополярных соединений

Гетерополярные молекулы и кристаллы, образованные из атомов с различной электроотрицательностью, представляют распространенный класс соединений. Для гетерополярных молекул АВ в формуле (III, 22) $|\lambda| \leq 1$. Однако условия образования эффективных связей (примерное равенство энергий, максимум перекрывания и одинаковая симметрия около линии связи исходных атомных орбит) остаются справедливыми и позволяют выбирать наиболее важные орбиты ψ_a и ψ_b . Сохраняет свое значение также разделение на σ - и π -связи. Вследствие отсутствия центра симметрии в молекуле деление ее уровней на уровни типа σ и π не имеет места. Молекулярные уровни для разделенных атомов переходят в несовпадающие атомные уровни ввиду различия атомов a и b .

Наиболее существенное отличие гетерополярных молекул от гомополярных заключается в возникновении электрических дипольных моментов. Если $|\lambda| > 1$, то в молекулярной орбите $\psi_a + \lambda\psi_b$ атомная орбита ψ_b представлена с большим весом, чем орбита ψ_a . Валентный электрон движется так, что большую часть времени находится вблизи атома В. При образовании молекулы происходит перераспределение электронной плотности в сторону повышения ее вблизи атома В и понижения вблизи атома А. Это приводит к возникновению в молекуле дипольного момента, определяемого величиной μ . В первом приближении можно принять, что электронные плотности, соответствующие функциям ψ_a и ψ_b , входят в пропорции $1 : \lambda^2$.

Если центры тяжести электронных зарядов $\frac{1}{1+\lambda^2}$ и $\frac{\lambda^2}{1+\lambda^2}$, связанных с атомами А и В, совпадают с положениями ядер А и В, то электрический дипольный момент молекулы μ , обусловленный перераспределением валентных электронов относительно ядер, приближенно выражается формулой

$$\mu = \left(\frac{\lambda^2 - 1}{\lambda^2 + 1} \right) eR. \quad (\text{IV}, 31)$$

Уточненное выражение для μ можно получить при более точном учете распределения электронного заряда с помощью функции Ψ .

Дипольные моменты гетерополярных молекул и электроотрицательности атомов

С помощью формулы (31), зная множитель λ , определяющий полярность связи, можно найти дипольный момент молекулы. Ввиду трудности точного расчета λ часто поступают наоборот и из опытного значения μ определяют λ . В табл. 19 приведены дипольные моменты для некоторых полярных молекул и вычисленные по ним значения λ .

Эти значения относятся к галоидным атомам, на которых находится отрицательный конец диполя. В четвертой колонке указаны эффективные заряды диполей, сосредоточенные на ядрах и выраженные в долях заряда электрона. Для гомополярных молекул с чисто ковалентными связями эти заряды равны нулю. Для предельно ионных одновалентных молекул эти заряды должны быть равны $\pm 1,0$ е. Связь в гетерополярных молекулах иногда рассматривают как промежуточную ионно-ковалентную и процент ионной связи характеризуют эффективными зарядами диполей. В ряду молекул галоидоводородов степень ионности связи значительно возрастает при переходе от НJ к HF. Полярность связи зависит от различия электроотрицательностей атомов. Дипольные моменты молекул симбатны раз-

Таблица 19

Дипольные моменты некоторых молекул

Молекула	$\mu_{\text{эксп}} \cdot 10^{10}$ эл.-ст. ед.	$R, \text{ \AA}$	μ eR	$\lambda_{\text{выч}}$	$x_A - x_B$
KCl	6,3	2,79	0,47	2,0	2,2
HF	1,91	0,92	0,43	1,9	1,9
HCl	1,03	1,27	0,17	1,3	0,9
HBr	0,78	1,41	0,11	1,2	0,7
HJ	0,38	1,61	0,05	1,06	0,4

ностям электроотрицательностей $\mu \sim x_A - x_B$, вычисленным по данным табл. 14 (стр. 86). Для ряда галоидо-водородов имеет место хорошее численное соответствие (табл. 19).

Приближенный расчет энергии ионной связи

Типичными ионными соединениями являются щелочно-галоидные соединения. Найдем энергию образования молекулы из нейтральных атомов.

Первая стадия заключается в образовании ионов. Образование положительного иона Na^+ требует затраты энергии, равной потенциалу ионизации атома натрия. Образование отрицательного иона Cl^- сопровождается выигрышем энергии сродства атома хлора к электрону. В целом процесс образования ионов требует затраты количества энергии, равного

$$-J_{\text{Na}} + \mathcal{E}_{\text{Cl}} = -5,1 + 3,7 = -1,4 \text{ эв.}$$

Вторая стадия заключается в электростатическом притяжении ионов и сопровождается значительным энергетическим выигрышем. Потенциал, создаваемый одновалентным ионом на расстоянии $r = 2,5 \text{ \AA}$, равном межатомному расстоянию, в молекуле NaCl (по спектроскопическим данным) будет равен

$$V = \frac{e}{r} = \frac{1,6 \cdot 10^{-19}}{2,5 \cdot 10^{-10}} \text{ CGSE} = 1,9 \cdot 10^{-9} \text{ CGSE} = 5,7 \text{ эв};$$

электростатическая энергия ионов в молекуле $E = -\frac{e^2}{r} = 5,7 \text{ эв.}$

Следовательно, энергия образования ионной молекулы Na^+Cl^- из нейтральных атомов $U_{\text{NaCl}} = 4,3 \text{ эв} = 101 \text{ ккал/моль}$. Эта величина хорошо согласуется с энергией диссоциации молекулы $D = 98 \text{ ккал/моль}$, определенной спектроскопически. Если предположить характер связи ковалентным, то оценка энергии молекулы NaCl как полусуммы энергий связи в кристалле натрия и молекулярном газообразном хлоре

$$E_{\text{NaCl}} = \frac{1}{2} [U_{\text{Na kp}} + \frac{1}{2} D_{\text{Cl}_2}] \approx 37 \text{ ккал/моль},$$

дает значительно меньшую величину.

Ионный характер связи в газообразных молекулах щелочно-галоидных соединений подтверждается существованием у них постоянных электрических дипольных моментов. Последние значительно ближе к вычисленным моментам, чем моменты, полученные для молекул галоидо-водородов, в кото-

рых связь в большей мере приближается к ковалентной. Диссоциация солей в водных растворах с образованием электролитов может служить косвенным подтверждением существования ионов. На ионный характер связи в кристалле NaCl указывают данные по интенсивности рентгеновского рассеяния.

Стехиометрия, ненасыщенность и координационные соотношения ионной связи

Ионы щелочных металлов и галоидов имеют электронные конфигурации атомов ближайших благородных газов, то есть обладают замкнутыми сферически симметричными электронными оболочками. Если бы ионы не были заряжены, то между ними не было бы химического взаимодействия так же как и между атомами химически инертных благородных газов. Электрические заряды ионов обуславливают их притяжение или отталкивание и в целом определяют стехиометрический состав ионного соединения, так как суммы зарядов анионов и катионов должны быть равны.

Среди бинарных ионных соединений чаще всего встречаются соединения простого стехиометрического состава AB , AB_2 , AB_3 , A_2B_3 , A_3B_4 , примерами которых являются $NaCl$, CaF_2 , BiF_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и др.

Взаимодействие сферически симметричных ионов является ненаправленным и ненасыщенным. Ненасыщенность ионной связи проявляется в том, что каждый ион стремится приблизить к себе как можно больше противоположно заряженных ионов, то есть образовать структуру с возможно более высокими координационными числами. Возможные значения координационных чисел определяются соотношениями ионных радиусов. На рис. 63 показаны простейшие конфигурации, образуемые анионами радиуса r_A

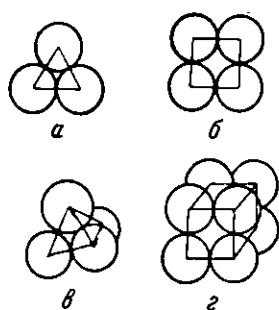


Рис. 63. Простейшие конфигурации в бинарных молекулах и кристаллах: *а* — треугольник, *б* — квадрат и октаэдр, *в* — тетраэдр, *г* — куб

вокруг катионов радиуса r_K . Увеличение координационного числа сопровождается увеличением отношения r_A/r_K . Эти конфигурации теряют свою устойчивость, если катионы настолько малы, что свободно помещаются между анионами и могут «болтаться» в соответствующих пустотах. Легко показать, что в этом случае электростатическая энергия системы ионов уменьшится, то есть устойчивость системы возрастет, если катион приблизится к части окружающих его анионов, то есть понизит свое координационное число.

Если катион достаточно велик и раздвигает анионы, то соответствующая конфигурация будет устойчивой. Однако, если соотношение радиусов r_K/r_A таково, что возможно соблюдение плотных контактов между катионом и большим числом анионов, то произойдет перестройка конфигурации в направлении повышения координационного числа. В табл. 20 приведены предельные отношения ионных радиусов для некоторых простейших наиболее симметричных конфигураций.

Ненасыщенность и ненаправленность ионной связи приводят к тому, что в конденсированном состоянии ионные соединения, подобно большинству веществ с металлической связью, образуют кристаллы координационного типа. Благодаря большой энергии ионной связи эти кристаллы обладают значительной прочностью и высокими температурами плавления.

Таблица 20

Пределные отношения ионных радиусов для конфигураций с различными координационными числами k

k	Конфигурация	r_K/r_A
2	гантель	0
3	треугольник	$0,15 = \frac{2}{\sqrt{3}} - 1$
4	тетраэдр	$0,22 = \sqrt{\frac{2}{3}} - 1$
4	квадрат	$0,41 = \sqrt{2} - 1$
6	октаэдр	*
8	куб	$0,73 = \sqrt{3} - 1$
12		1,00

Многие ионные кристаллы прозрачны, диамагнитны и являются изоляторами. При высоких температурах, с увеличением подвижности атомов, возникает электропроводность ионного типа, сопровождающаяся переносом ионов (твердые электролиты).

Экспериментальное определение электронной плотности в гетерополярных соединениях

В зависимости от различия в электроотрицательностях атомов возможно образование соединений с большим или меньшим весом ионной связи. Для характеристики промежуточных типов связи большое значение имеет определение эффективных зарядов ионов, возникающих при частичном перераспределении электронной плотности. Известно несколько методов, позволяющих исследовать это экспериментально (парамагнитный резонанс, рентгеновские спектры, рентгеноструктурный анализ). Из кривых атомных факторов (путем экстраполяции к $\frac{\sin \theta}{\lambda} \rightarrow 0$) можно определить эффективные электронные заряды атомов в кристаллах. Рентгеноструктурные данные для атомов никеля и азота в никелевом фталоцианине показывают $Z_N^* = 26$ и $Z_N^* = 7,5$ вместо $Z_{Ni} = 28$ и $Z_N = 7$ для свободных атомов. В этом соединении атом металла связан с четырьмя атомами азота, входящими в свою очередь в более сложный каркас молекулы. Опытные данные показывают, что часть электронной плотности атома никеля ($\Delta Z \approx 2$ электрона) переходит на соседние более электроотрицательные атомы азота, благодаря чему заряд каждого из них повышается на $-1 + \frac{1}{4} = 0,25$ электрона. В кристалле $HNO_3 \cdot 3H_2O$, наоборот, имеет место дефицит электронов у атома азота $Z_N^* = 5,4$ и избыток их у атомов кислорода $Z_O^* = 8,5$, что связано с большей электроотрицательностью атомов кислорода по сравнению с атомом азота. Для атомов водорода в молекуле воды (рис. 64) обнаружен небольшой дефицит электронной плотности $\Delta Z_H^* = -0,2e$ и повышение отрицательного заряда на атоме кислорода ($\Delta Z^* \approx 0,4e$). Отсюда можно вычислить дипольный момент молекулы воды $p = 2p_1 \cos \varphi / 2 = 1,2 \cdot 10^{-18}$ эл.-ст. ед. В пределах погрешности (ошибка в определении эффективного заряда атома водорода $\sim 0,1 e$) эта величина согласуется с непосредственно измеренным дипольным моментом молекулы воды $p = 1,84 \cdot 10^{-18}$ эл.-ст. ед.

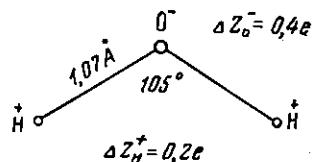


Рис. 64. Распределение электронной плотности в молекуле воды

Строение молекул As_4S_4 и N_4S_4

Существенное влияние разницы электроотрицательностей атомов на их связь можно установить сравнением строения молекулы реальгара As_4S_4 (рис. 65) и нитрида серы. В молекуле реальгара атомы серы располагаются в вершинах квадрата и образуют по две связи с атомами мышьяка, которые в свою очередь образуют по три связи (две с атомами S и одну с As). Строение этой молекулы находится в соответствии с нормальными валентностями атомов As и S и с правилами направленных валентностей, так как связи образованы p -электронами. Атомы серы более электроотрицательны, чем атомы мышьяка, поэтому связи имеют частично ионный характер, что проявляется, в частности, в некотором увеличении расстояния $\text{As}^{+6} - \text{As}^{+6}$ из-за электростатического отталкивания по сравнению с расстоянием As—As в кристалле мышьяка.

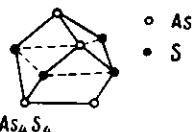


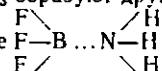
Рис. 65. Структура молекул реальгара и нитрида серы

Молекула нитрида серы имеет строение, аналогичное молекуле реальгара, с тем только, неожиданным на первый взгляд, отличием, что атомы азота заняли места атомов серы, а атомы серы заместили атомы мышьяка. В молекуле нитрида серы имеет место особый случай изоморфизма, когда элемент VI группы системы Менделеева замещает элемент V группы (S — As), и, наоборот, элемент V группы замещает элемент VI группы (N — S). Объяснение заключается в том, что атом азота более электроотрицателен, чем атом серы. Различие электроотрицательностей атомов приводит к перераспределению электронной плотности S^{+6} и N^{+6} , повышающему валентность атома серы и понижающему валентность атома азота.

Донорно-акцепторная связь

Молекулы, образованные на основе атомов с различной степенью заполнения валентной оболочки, могут образовывать друг с другом более или менее прочные молекулярные соединения. Рассмотрим молекулы трехфтористого бора BF_3 и амиака NH_3 . Молекула BF_3 имеет плоскую треугольную конфигурацию (sp^2 -гибридизация). Один валентный уровень атома бора (акцептор) остается свободным.

Молекула NH_3 имеет пирамидальную конфигурацию. В валентной оболочке атома азота (донор) имеется свободная электронная пара. Молекулы BF_3 и NH_3 образуют друг с другом молекулярное соединение $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{NH}_3$, имеющее следующее строение



в котором атомы бора и азота соединены донорно-акцепторной связью. В связи используется электронная пара атома азота и вакантный уровень атома бора. Образование молекулярного соединения сопровождается заметным изменением валентного состояния атома бора с приближением к тетраэдрической sp^3 -гибридизации. Группировка BF_3 приобретает пирамидальную конфигурацию. Длина связи B—F возрастает до 1,38 Å, что превышает длину связи B—F 1,30 Å в молекуле BF_3 и приближается к длине связи B—F в тетраэдрическом ионе BF_4^- . Длина донорно-акцепторной связи B—N (1,60 Å) значительно больше длины связи B—N (1,45 Å) в нитриде бора BN, построенном на основе sp^2 -гибридизации. Соответственно этому прочность молекулярного соединения $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{NH}_3$ мала и составляет $E \approx 17$ ккал/моль. Донорно-акцепторная связь существенна для понимания процессов катализа в химии, свойств полупроводников и т. п.

Задачи

1. Рассчитать, пользуясь условием квантования Бора, межъядерное расстояние, радиус молекулярной орбиты и энергию молекулярного иона водорода H_2^+ .
2. Рассчитать, как в предыдущей задаче, молекулу водорода H_2 . Определить энергию связи этой молекулы.

ГЛАВА V

СИММЕТРИЯ АТОМОВ, МОЛЕКУЛ И КРИСТАЛЛОВ

§ 1. СИММЕТРИЯ КОНЕЧНЫХ И БЕСКОНЕЧНЫХ ФИГУР

Симметрия. Операции симметрии

Волновые функции атома водорода и образуемые из них гибридные волновые функции и распределения электронной плотности в атомах обладают симметрией. Симметрия атомов и образуемых ими связей приводит к определенной симметричной структуре молекул и кристаллов. Знание основ учения о симметрии и способов изображения симметрии существенно для понимания и описания структуры молекул и кристаллов и анализа их свойств.

Симметрия какого-либо тела заключается в его свойстве самосовмещаться в различных своих положениях. Это свойство проявляется в повторении частей тела в пространстве.

Симметрия расширяет понятие равенства фигур (А. В. Шубников). Равными можно назвать фигуры, в которых расстояния между соответствующими точками одинаковы. Это условие необходимо, но недостаточно для обычного равенства, когда фигуры совмещаются при наложении. Это условие соблюдается также и для правых и левых фигур, которые не совмещаются друг с другом при наложении (например, правая и левая перчатки, правая и левая молекулы винной кислоты, правый и левый кварц). Подобные фигуры совмещаются только после зеркального отражения, переводящего правую фигуру в левую и наоборот. Различие правых и левых форм молекул и кристаллов проявляется как в структуре, так и в некоторых физических свойствах и может быть установлено, например, по вращению плоскости поляризации.

Совмещение разных тел или самосовмещение одного тела осуществляется с помощью отражений, поворотов, инверсий и параллельных переносов, называемых операциями симметрии или симметрическими преобразованиями. Симметрические преобразования являются преобразованиями координат $(x, y, z) \rightarrow (x', y', z')$ без растяжений, сжатий и сдвигов, то есть такими, при которых расстояния между точками до и после преобразования не изменяются.

Симметрию кристаллов можно описывать двояко. Во-первых, кристаллы представляют собой конечные тела, обладающие анизотропией свойств, что часто проявляется в правильной их форме. В этом случае кристаллы можно заменить многогранниками, имеющими одинаковую с ними симметрию, и описывать их симметрию (с некоторыми ограничениями, рассматриваемыми далее) аналогично симметрии атомов и молекул и вообще конечных фигур. Во-вторых, кристаллы обладают правильными периодическими структурами и их можно рассматривать, как бесконечные тела, самосовмещающиеся при параллельных переносах, кратных периодам структуры.

В этом случае операцией симметрии является параллельный перенос (трансляция), отсутствующий у конечных фигур.

Представление о кристаллах, как о телах, имеющих правильную периодическую структуру, зародилось уже давно и первоначально было получено путем дедукции на

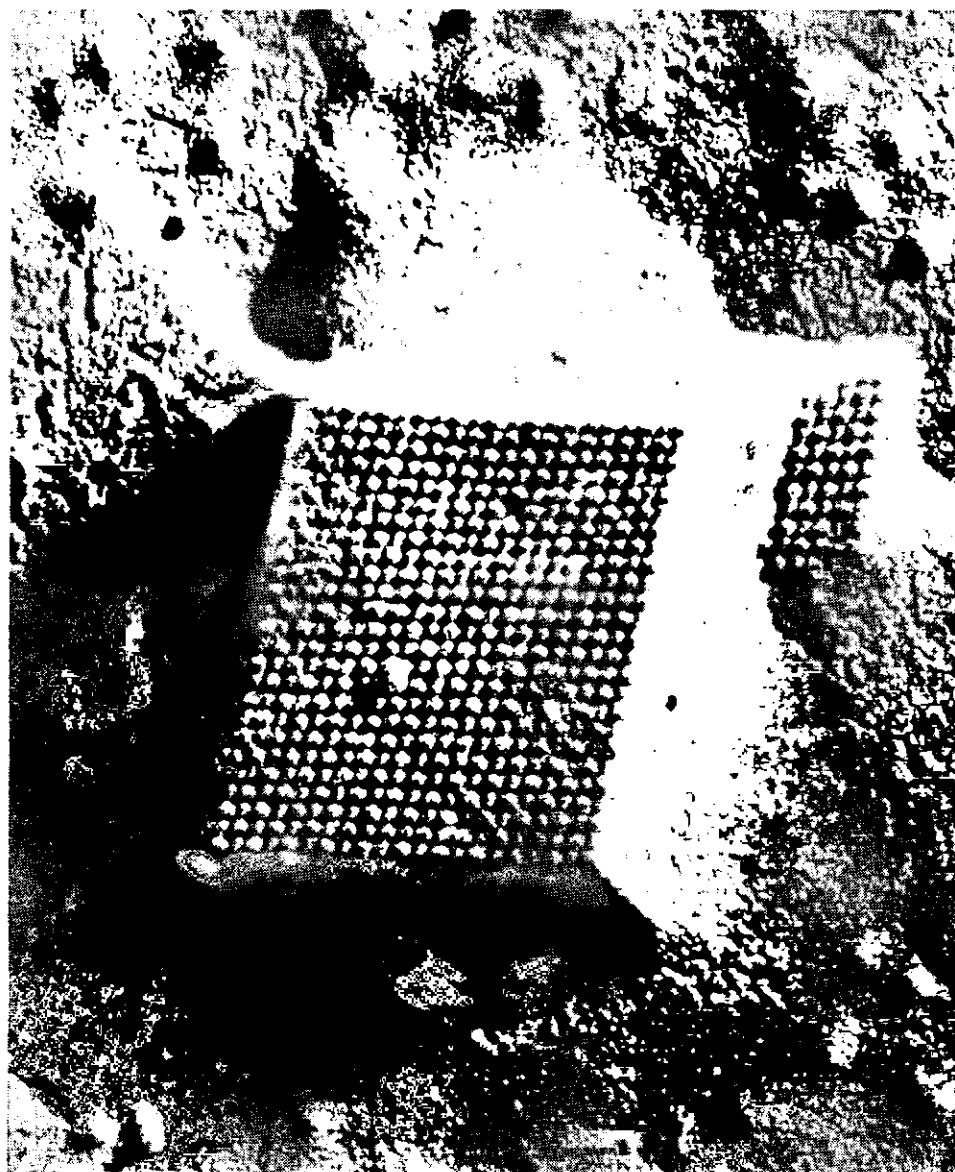


Рис. 66. Электронномикроскопический снимок хорошо образованного кристалла вируса мозаичной болезни табака

основании данных о макроскопических свойствах кристаллов. Достаточно строгое обоснование теории решетчатого строения дало изучение симметрии и в первую очередь феноменологически установленный закон симметрии кристаллов (стр. 142). Задолго до появления тонких методов исследования и наблюдения атомно-молекулярной структуры вещества Е. С. Федоровым (1890) была создана теория пространственных групп, описывающая симметрию атомных структур кристаллов Веским, но все же косвенным аргу-

ментом в пользу решетчатого строения явилось открытие Лауз (1912) дифракции рентгеновых лучей в кристаллах. Развитие новых микроскопических методов в последнее время позволило наблюдать молекулярную и атомную структуру и увидеть пространственную решетку. На рис. 66 показана электронномикроскопическая фотография кристалла вируса мозаичной болезни табака (получена Уайковом), молекулы которого имеют диаметр около 250 Å. Большая глубина фокуса позволяет видеть перспективу структуры. Фотография наглядно воспроизводит модель пространственной решетки. На рис. 67 приведена фотография поверхности сферического кристалла вольфрама диаметром

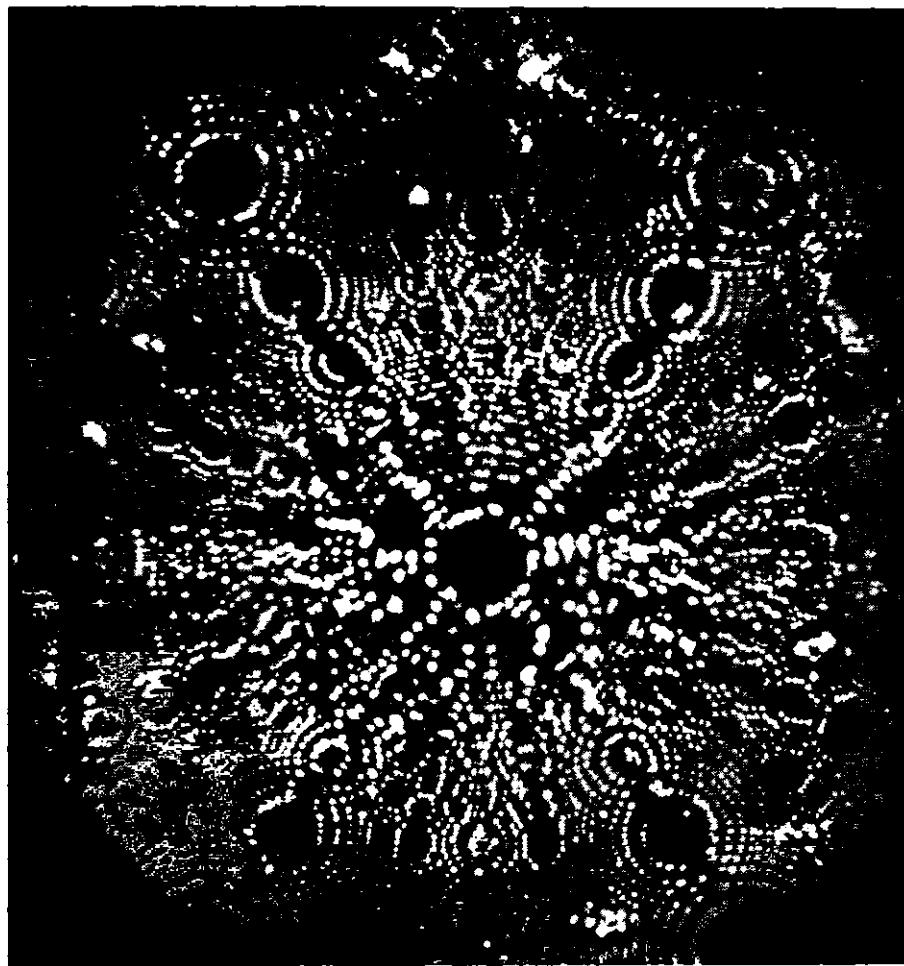


Рис. 67 Изображение атомной структуры сферического кристалла вольфрама (диаметр $\sim 100 \text{ \AA}$), полученное в ионном проекторе

около 100 Å, полученная Мишлером в ионном проекторе. Большая разрешающая способность такого проектора (2—3 Å) позволяет видеть атомную структуру металла. Сферическая форма кристалла приводит к подобию наблюдаемой картины сферической проекции кристалла. Круговые и овальные контуры намечают выходы нормалей к отдельным плоскостям кристалла. Центральная область соответствует выходу нормали [011]. Четыре наиболее крупные круговые области на периферии снимка изображают выходы нормалей [112], [122], [121] и [121].

Операции поворота и параллельного переноса, который можно рассматривать как поворот на бесконечно малый угол около бесконечно удаленной оси, не меняют типа фигуры. Правая фигура при этих операциях остается правой фигурой. Отражение и инверсия изменяют тип фигуры,

превращая правую фигуру в левую. Соответственно операции симметрии можно разделить на две группы: операции I и II рода, не изменяющие и изменяющие тип фигуры.

Простейшей операцией симметрии является отражение. Все другие операции симметрии можно свести к отражениям в ряде зеркал. Поворот на угол α эквивалентен отражениям в двух пересекающихся на оси поворота плоскостях, образующих между собой угол $\frac{1}{2}\alpha$. При отражениях в калейдоскопе, состоящем из пересекающихся зеркал m_1 и m_2 (рис. 68, а), образуется ряд точек B_1, B_2, B_3, \dots , расположенных по кругу и повернутых друг к другу под углами, равными α .

Параллельный перенос, определяемый вектором \bar{a} , эквивалентен отражениям в двух плоскостях, перпендикулярных к вектору переноса и удаленных друг от друга на $\frac{1}{2}a$. При последовательных отражениях в калейдоскопе, состоящем из параллельных зеркал, образуется прямолинейный периодический ряд точек A_1, A_2, A_3, \dots (рис. 68, б).

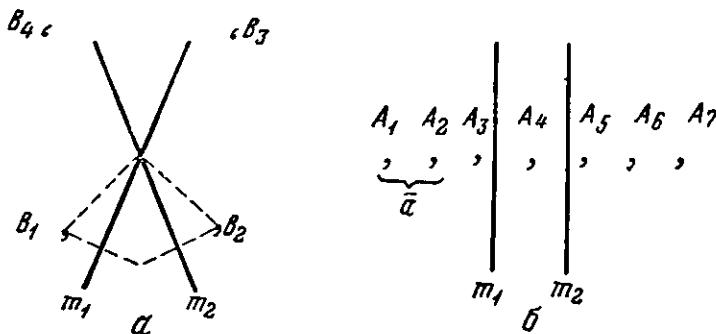


Рис. 68. Трансляция и поворот как два последовательных отражения

Инверсия в центре симметрии эквивалентна отражениям в трех взаимно-перпендикулярных зеркалах, проходящих через центр симметрии. Сложные операции симметрии образуются сочетанием отражений, поворотов и инверсий, поэтому любые операции симметрии I и II рода можно заменить соответственно четным или нечетным числом отражений.

Симметрию любого тела можно описать с помощью одних операций отражения. Это было выполнено в применении к симметрии кристаллических форм известным русским кристаллографом Ю. В. Вульфом. Однако для большей наглядности удобнее описывать симметрию, пользуясь сложными операциями симметрии.

Элементы симметрии

Операции симметрии выполняются с помощью геометрических элементов, называемых элементами симметрии. В трехмерном пространстве такими элементами являются плоскость, прямая, точка, вектор переноса, а также более сложные элементы симметрии, возникающие в результате сочетания указанных элементов. Понятие «элемент симметрии», так же как и «элементарная частица», является условным. Все «элементы» симметрии, кроме зеркальной плоскости, являются сложными. Система единиц (элементов) в учении о симметрии строится по принципу объединения единиц низшего порядка в единицы высшего порядка, на котором основана десятичная и

подобные ей системы счета. В табл. 21 приведены наиболее употребительные элементы симметрии, указаны их обозначения, даны координаты групп равнозначных точек, возникающих при выполнении операций симметрии, предписываемых элементом симметрии, и кратности. Кратность равна числу равнозначных точек, образуемых элементом симметрии.

Элементарный угол поворота a_n для оси симметрии n -го порядка C_n определяется из условия цикличности

$$a_n = \frac{2\pi}{n}, \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (\text{V.1})$$

Любая прямая является осью симметрии 1-го порядка C_1 . Наличие в теле только таких элементов симметрии говорит об отсутствии симметрии. Зеркальноповоротные оси соответствуют повороту около оси и отражению в перпендикулярной плоскости. В осях четного порядка S_{2n} , как видно на примере кристалла пентаэритрита (рис. 69), имеющего ось S_4 , нет ни отдельно существующей поворотной оси C_4 , ни перпендикулярной к ней плоскости симметрии. Поворотная ось симметрии вырождается в ось C_n с вдвое

Таблица 21

Операции симметрии, элементы симметрии и их обозначения

Операция симметрии	Элемент симметрии	Обозначение		Координаты равнозначных (симметричных) точек	Кратность (число равнозначных точек)
		по Шенфлису	междунардное		
Отражение в плоскости	плоскость симметрии	C_s	m	$xuz; x\bar{y}z$ (плоскость m перпендикулярна оси \bar{Y})	2
Поворот около оси на угол a_n	ось симметрии	C_n	n	$xuz; \bar{x}\bar{y}z$ (ось C_n совпадает с осью Z)	n
Инверсия в точке	центр симметрии	C_i	$i = \bar{1}$	$xuz; \bar{x}\bar{y}\bar{z}$ (центр симметрии в начале координат)	2
Поворот около оси и отражение в перпендикулярной плоскости	зеркально-поворотная ось	S_{2n}	\bar{n}		
Поворот около оси и инверсия в центре симметрии, лежащем на оси	инверсионная ось				n
Параллельный перенос	вектор переноса (трансляция) a, b, c			$x = ma; y = na;$ $z = pa;$ m, n, p -- целые числа	∞
Отражение в плоскости и перенос параллельно плоскости	плоскость скольжения	a, b, c	n, d		$>$
Поворот около оси и перенос параллельно оси	винтовая ось		n_m	$m =$ $= 1, 2, \dots, n$	$>$

пониженней кратностью. Нечетные зеркальноповоротные оси распадаются на поворотную ось и перпендикулярную к ней плоскость $S_{2n+1} = C_{2n+1} + m$. Поэтому как самостоятельные элементы симметрии рассматриваются только четные зеркальноповоротные оси S_{2n} . Группа инверсионных осей эквивалентна группе зеркальноповоротных осей: $S_2 = 1 = i$; $S_4 = 4$; $S_6 = 3$.

Отражение и поворот оставляют на месте точки, лежащие соответственно на плоскости и на прямой. Инверсия и операции, с ней связанные (инверсионные и зеркальноповоротные оси), оставляют на месте точку тела. Перечисленные операции и элементы симметрии, оставляющие на месте по крайней мере одну точку тела, возможны как в конечных, так и в бесконечных телах. Кратности этих элементов конечны.

Кратности операций симметрии, связанных с параллельным переносом, равны бесконечности. Эти операции симметрии не оставляют на месте ни одной точки тела и возможны только в бесконечных телах с периодической структурой. Последовательное применение параллельного переноса a к исходной точке, которую назовем узлом, приводит к образованию

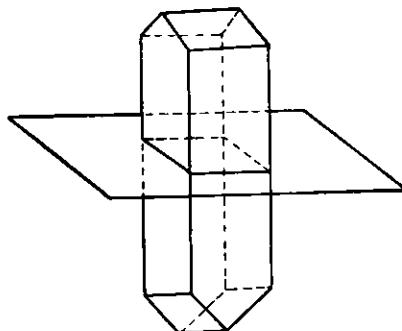


Рис. 69. Зеркальноповоротная ось S_4 в кристалле пентаэритрита

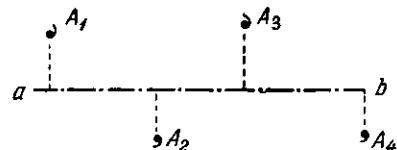


Рис. 70. Преобразование в плоскости скольжения

бесконечного, прямолинейного и периодического ряда узлов, положение которых определяется вектором линейной решетки $p = ma$, где a — длина осевого масштаба, а m — любые целые числа, координаты узлов ряда. Сочетание двух векторов переноса приводит к образованию двухмерной периодической сетки. Положение узлов плоской сетки определяется бинарной линейной формой $p = ma + nb$. Сочетание трех некомпланарных векторов переноса a, b, c приводит к образованию трехмерной бесконечной и периодической сетки, называемой пространственной решеткой. Координаты узлов пространственной решетки определяются трехчленной линейной формой

$$\bar{p} = ma + nb + pc, \quad (V,2)$$

где $[m, n, p]$ — целочисленные координаты узлов.

Сочетание плоскости симметрии с перпендикулярным к ней переносом a_n приводит к трансляционному размножению плоскостей симметрии и образованию калейдоскопа из параллельных зеркал, в котором зеркально-симметричный узел размножается в периодический ряд. При сочетании отражения с параллельным переносом a_t возникает новый элемент симметрии — плоскость скольжения. На рис. 70 ab — след плоскости скольжения; направление сдвига параллельно плоскости чертежа. Плоскость скольжения приводит к образованию периодического ряда $A_1, A_2, A_3, A_4 \dots$

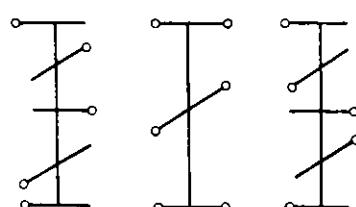


Рис. 71. Группа винтовых осей симметрии 4-го порядка

зеркально-симметричный узел размножается в периодический ряд. При сочетании отражения с параллельным переносом a_t возникает новый элемент симметрии — плоскость скольжения. На рис. 70 ab — след плоскости скольжения; направление сдвига параллельно плоскости чертежа. Плоскость скольжения приводит к образованию периодического ряда $A_1, A_2, A_3, A_4 \dots$

в виде «елочки» с периодом вдоль плоскости скольжения $2a$. Сочетание поворота со сдвигом, параллельным оси поворота, дает винтовое движение, которому отвечает новый элемент симметрии — винтовая ось. Сдвиги вдоль винтовой оси n -го порядка $a_t = \frac{m}{n}a$, где $m = 1, 2, \dots, n$. Полный набор винтовых осей n -го порядка равен n , включая поворотную ось, для которой $m = 0$ ($m = n$). На рис. 71 изображена группа винтовых осей симметрии 4-го порядка. Оси 4_1 и 4_3 — зеркально-симметричные право- и лево-винтовые оси. Ось 4_2 содержит поворотную ось 2.

§ 2. ГРУППЫ СИММЕТРИИ И ЗАКОНЫ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

Группа симметрии как замкнутая совокупность

Сочетания элементов симметрии порождают новые элементы симметрии, поскольку соответствующие симметрические преобразования можно применить как к точкам тела, так и к элементам симметрии. Сочетание двух элементов симметрии $A + B$ порождает по крайней мере еще один элемент симметрии C , который войдет в группу $A + B + C$. Если кратности элементов A и B выше двух, то возникает не один, а несколько новых элементов симметрии $C_1, C_2 \dots$ Выполнение симметрических преобразований, предписываемых этими элементами, приведет к размножению исходных элементов A_1, A_2, \dots и $B_1, B_2 \dots$

Если на исходное сочетание элементов симметрии $A + B$ не наложено никаких ограничений, то продолжение симметрических преобразований с вновь возникающими элементами приводит к цепному процессу возрастаия числа элементов симметрии с большим коэффициентом размножения. В результате элементы симметрии в теле расположатся сколь угодно плотно. Это возможно в единственном случае — изотропного тела, обладающего высшей симметрией — симметрией шара. Для получения других видов симметрии необходимо, чтобы элементы симметрии сочетались не произвольно, а строго закономерно. Основным условием такого сочетания является получение группы, то есть замкнутой совокупности элементов симметрии при любых симметрических преобразованиях, предписываемых элементами группы.

Сочетание поворотных осей и плоскостей симметрии

К любой поворотной оси симметрии C_n , направление которой считаем вертикальным, можно провести горизонтальную перпендикулярную к ней плоскость симметрии h . Отражение в плоскости симметрии превратит полярную ось симметрии C_n в двухстороннюю неполярную ось, обозначаемую символом C_{nh} . Полярные оси симметрии характеризуются незамкнутыми кристаллическими формами в виде пирамид (трехгранной, квадратной и т. д.). Для неполярных осей типа C_{nh} характерны замкнутые формы в виде бипирамид.

Через поворотную ось симметрии C_n можно провести вертикальную плоскость симметрии v . Повороты около оси образуют группу, состоящую из n равнозначных плоскостей симметрии, пересекающихся на оси симметрии. Второе семейство плоскостей симметрии, также параллельных оси симметрии, проходит через биссектрисы углов первого семейства плоскостей. Это сочетание оси и плоскостей симметрии обозначают символом C_{nv} . В частном случае C_{3v} эти два семейства плоскостей симметрии накладываются друг на друга.

Сочетание осей симметрии с наклонными плоскостями симметрии вызовет появление равнозначных пересекающихся осей симметрии. Поэтому следует рассмотреть возможные сочетания осей симметрии.

Сочетания двойных осей симметрии. Оси симметрии правильных многоугольников

Возьмем две пересекающиеся оси симметрии C_2 , образующие угол β . Через оси симметрии проведем плоскость P . Преобразования около двойных осей симметрии вызовут появление новых осей, лежащих в плоскости P и образующих друг с другом углы, кратные β . Из условия цикличности следует, что $n\beta = 2\pi$, то есть двойные оси образуют группу осей симметрии правильного n -угольника. В группу входит также перпендикулярная к двойным осям ось симметрии C_n . Это сочетание осей симметрии обозначается символом D_n .

Сочетания высших осей симметрии. Оси симметрии правильных многогранников

Пусть OA и OB (рис. 72) две оси симметрии C_n , образующие наименьший возможный угол β_n . Поворот около оси OA на угол α_n преобразует ось OB в ось OC . Однократный поворот около оси OC должен преобразовать ось OA в OB . Следовательно, в сферическом треугольнике ABC все углы равны α_n , а стороны — β_n . Из формулы сферического треугольника получаем

$$\begin{aligned} \cos \beta_n &= \operatorname{ctg} \alpha_n \operatorname{ctg} \frac{1}{2} \alpha_n = \frac{1}{2 \sin^2 \frac{1}{2} \alpha_n} - 1 = \\ &= \frac{1}{2 \sin^2 \frac{\pi}{n}} - 1. \end{aligned} \quad (V,3)$$

Формула (3) показывает возможные случаи сочетания высших осей симметрии. С увеличением кратности n уменьшается знаменатель в формуле (3)

и возрастает значение $\cos \beta_n$. Предельное значение $\cos \beta_n = 1$, $\beta_n = 0$, отвечающее совмещению сочетаемых осей симметрии, достигается при $n = 6$. Этот тривиальный случай возможен для любых осей симметрии ($\beta_n \neq 0$), возможные для трех типов осей, показаны в табл. 22.

Эти сочетания соответствуют расположениям осей симметрии правильных многогранников. Гранями правильных многогранников являются правильные и равновеликие многоугольники; плоские углы при вершинах у них одинаковы. Всего существует 5 правильных многогранников (рис. 73), описание которых дано в табл. 23.

Рис. 72. Группа равнозначных осей симметрии C_n

Число граней F , ребер E и вершин V многогранника удовлетворяет формуле Эйлера

$$F - E + V = 2. \quad (V,4)$$

Таблица 22

Сочетание высших осей симметрии

n	$\cos \beta_n$	β_n	Характеристика расположения осей
3	$-\frac{1}{3}$	$109^\circ 28'$	группа тройных осей симметрии тетраэдра
4	0	90°	группа четверных осей симметрии куба
5	0,44722	$63^\circ 6'$	группа пятерных осей симметрии икосаэдра

Таблица 23

Описание правильных многогранников

Название	Симметрия	Форма граней	F	E	V
Тетраэдр	T	треугольник	4	6	4
Куб	O	квадрат	6	12	8
Октаэдр		треугольник	8	12	6
Пентагональный додекаэдр	J	пятиугольник	12	30	20
Икосаэдр		треугольник	20	30	12

Куб и октаэдр обладают одинаковой точечной симметрией, обозначаемой символом O . Полная группа осей симметрии содержит четверные, тройные

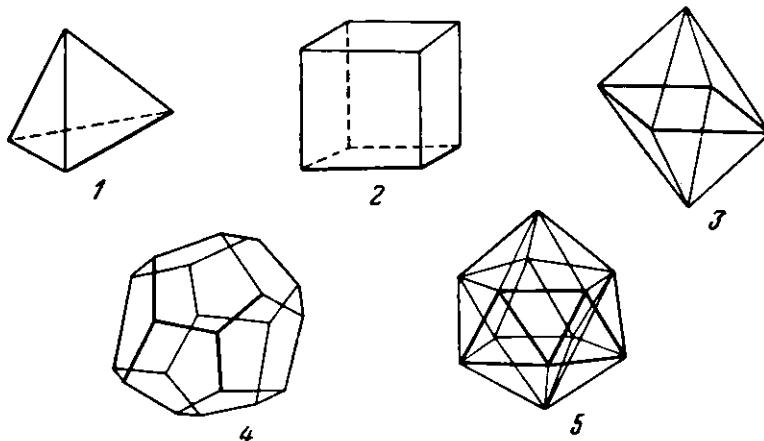


Рис. 73. Правильные многогранники: 1 — тетраэдр, 2 — куб, 3 — октаэдр, 4 — пентагональный додекаэдр, 5 — икосаэдр

и двойные оси $3C_4$, $4C_3$, $6C_2$. Группа симметрии тетраэдра T $3C_34C_3$ является подгруппой группы O . Пентагональный додекаэдр и икосаэдр также обладают одинаковой симметрией, обозначаемой символом J . В группе J взаимно сочетаются пятерные, тройные и двойные оси симметрии $6C_510C_315C_2$. Группами T , O и J исчерпываются три возможных случая взаимного сочетания высших осей симметрии.

Сочетания поворотных осей с перпендикулярными переносами. Основной закон симметрии периодических структур

Сочетание поворота с параллельным оси поворота переносом, рассмотренное ранее, не накладывает никаких ограничений на кратность оси поворота. Сочетание же поворота с перпендикулярными переносами накладывает существенные ограничения.

На рис. 74 показано начало процесса размножения поворотной оси симметрии C_n , перпендикулярной к плоскости чертежа и первоначально взятой в положении A_1 .

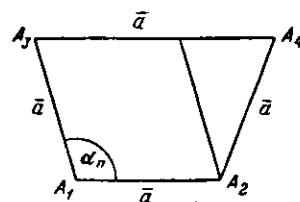


Рис. 74. Сочетание поворотной оси симметрии с перпендикулярными трансляциями

За счет переноса a возникает ось A_2 . Повороты около осей A_1 и A_2 порождают новые оси A_3 и A_4 , лежащие на прямой, параллельной узловому ряду A_1 и A_2 . Расстояние между точками A_3 и A_4 — $a(1 + 2 \cos \alpha_n)$ должно быть кратно длине вектора переноса. Отсюда получаем уравнение

$$2 \cos \alpha_n = p, \quad (IV,5)$$

где p — целое число. Уравнение (5) имеет 5 решений ($\alpha = 0, 180, 120, 90, 60^\circ$). Не считая тривиальной оси C_1 , в периодических структурах возможны только 4 типа поворотных осей симметрии C_2 , C_3 , C_4 и C_6 . Иллюстрацию этой теоремы можно найти в рисунках паркетов. Сплошное покрытие плоскости одинаковыми и параллельными многоугольниками возможно только параллелограммами, прямоугольниками, квадратами, правильными ромбами и шестиугольниками.

Пространственная решетка представляет собой совокупность равных, параллельных и периодически расположенных двухмерных решеток. Поэтому в кристаллах возможны только 4 указанных типа осей симметрии. Этот вывод, составляющий содержание основного закона симметрии кристаллов, подтверждается всем опытым кристаллографическим материалом, накапливавшимся в течение ряда столетий.

Точечные и пространственные группы

Группы симметрии, содержащие только операции отражения, поворота и инверсии и не содержащие трансляции, называются точечными группами. Эти группы оставляют на месте по крайней мере одну точку тела и описывают симметрию конечных фигур: атомов, молекул, кристаллических многоугольников и других симметричных тел. Они описывают также симметрию сплошных анизотропных сред.

Группы симметрии, содержащие параллельные переносы, описывают симметрию бесконечных тел с периодической структурой. Наиболее существенны для нас плоские и пространственные группы, содержащие соответственно два или три независимых переноса. Каждый элемент симметрии в результате применения трансляции размножается в семейство тождественных и параллельных элементов. На рис. 75 показано

сочетание четверных осей симметрии с перпендикулярной трансляцией, что приводит к образованию двух семейств параллельных четверных осей симметрии и двух семейств параллельных им двойных осей. Совокупность указанных элементов симметрии составляет одну из 17 плоских групп симметрии. Эти группы описывают симметрию граней, а также симметрию проекций структуры на одну из граней кристалла.

Пространственные группы характеризуют симметрию трехмерных периодических структур, в том числе и структуры кристаллов. Структуру кристалла можно получить, если известна его пространственная группа и указано положение частиц кристалла относительно элементов симметрии группы для одной независимой области. С помощью операций симметрии, определяемых пространственной группой, независимая область бесконечно размножается и полностью заполняет пространство. В каждой пространственной группе можно выделить подгруппу параллельных переносов, характеризуемую тройкой независимых векторов трансляций, образующих в совокупности пространственную решетку. Весь кристалл при этом подразделяется на ряд одинаковых и параллельно расположенных параллелепипедов — элементарных ячеек. Элементарные параллелепипеды образуются сложением некоторого числа независимых областей, преобразуемых друг в друга путем отражений, поворотов и инверсий.

Сочетания элементов симметрии пространственных групп аналогичны сочетаниям элементов симметрии соответствующих им точечных групп. Полагая в пространственной группе вектора переносов равными нулю, то есть проводя ее элементы симметрии через начало координат, получим одну из точечных групп симметрии.

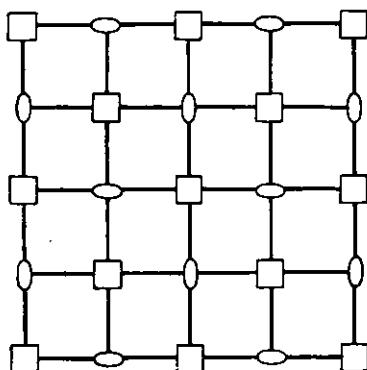


Рис. 75. Сочетание четверных осей симметрии с перпендикулярными трансляциями

§ 3. СИММЕТРИЯ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

Точечные группы симметрии

Рассмотрим точечные группы, то есть возможные сочетания отражений, поворотов и инверсий.

1. Группы C_n . Каждая группа содержит только один элемент симметрии — поворотную ось n -го порядка. Группа C_1 не содержит элементов симметрии.

2. Группы S_{2n} . Каждая группа содержит только одну зеркально-поворотную ось четного порядка. Группа $S_2 = C_i = i$ содержит только центр симметрии. Центр симметрии имеют также группы с $2n = 4p + 2$, где p — целое число.

3. Группы C_{nh} . Каждая группа содержит неполярную ось C_n и перпендикулярную плоскость симметрии. Группа $C_{1h} = C_s = m$ содержит только плоскость симметрии. Группы с четным n имеют центр симметрии.

4. Группы C_{nv} . Каждая группа содержит ось n -го порядка и n проходящих через нее плоскостей симметрии. Группа $C_{1v} = C_{1h} = C_s = m$ содержит только плоскость симметрии.

5. Группы D_n . Каждая группа содержит ось n -го порядка и n перпендикулярных к ней двойных осей симметрии. Группа $D_1 = C_2$. Группа D_2 состоит из трех взаимно-перпендикулярных неравнозначных осей 2-го порядка.

6. Группы D_{nh} получаются добавлением горизонтальной плоскости симметрии, проходящей через двойные оси. Сочетание двойной оси с плоскостью симметрии приводит к появлению перпендикулярной плоскости симметрии. Поэтому группа D_{nh} , помимо горизонтальной плоскости, имеет n -вертикальных плоскостей симметрии. Четные группы с $n = 2p$ обладают центром симметрии.

7. Группы D_{nd} с вертикальными диагональными плоскостями симметрии, проходящими между двойными осями симметрии. При нечетном n оси симметрии C_2 перпендикулярны к плоскостям симметрии, поэтому соответствующие группы обладают центром симметрии.

Следующие группы являются группами симметрии правильных многоугольников, содержащими только по одному представителю.

8. Группа T — аксиальная группа, состоящая из осей симметрии правильного тетраэдра: $3C_24C_3$. Двойные оси взаимно-перпендикулярны; тройные оси образуют друг с другом тетраэдрические углы: $\phi = 109^\circ 28'$.

9. Группа O — аксиальная группа, состоящая из осей симметрии правильного октаэдра или куба: $3C_44C_36C_2$.

10. Группа T_d — полная группа симметрии тетраэдра; получается присоединением к группе T 6 плоскостей симметрии, проходящих через ось C_2 и две оси C_3 ; оси C_2 преобразуются в оси S_4 .

11. Группа T_h получается присоединением к группе T трех взаимно-перпендикулярных плоскостей симметрии, проходящих через две оси C_2 ; оси C_3 преобразуются в оси S_6 .

12. Группа O_h получается из группы O добавлением центра симметрии и представляет собой группу полной симметрии октаэдра или куба; оси C_3 преобразуются в оси S_6 .

13. Группа J — аксиальная группа, содержащая оси симметрии правильного икосаэдра.

14. Группа J_h — полная группа симметрии икосаэдра получается добавлением к группе J центра симметрии.

Правильные системы точек (комплексы)

С точечной группой можно связать рациональным образом выбранную систему координат. Возьмем произвольную точку с координатами (x, y, z) в общем положении, то есть точку, не лежащую на элементах симметрии. Симметрические преобразования группы размножают эту точку, и мы получаем группу из N равнозначных точек, образующих комплекс или правильную систему точек. Пользуясь симметрическими преобразованиями, нетрудно выразить координаты всех точек через координаты исходной точки. Число N называется кратностью общего положения.

Кратности общих положений точечных групп

Группа	C_n, S_n	$C_{nh}, C_{nv}, D_{nh}, D_{nd}$	T	$O, T_d,$	O_h	J	J_h
Кратность N	n	$2n$	$4n$	12	24	48	60
		D_n					120

Если исходную точку взять в частном положении, то есть на элементе симметрии с кратностью n_i , то кратность уменьшается. Кратность частного положения $n' = \frac{N}{n_i}$.

Если вместо точки в общем положении взять плоскость, расположенную косо по отношению к элементам симметрии, то получим совокупность равнозначных плоскостей, образующих форму (многогранник). Кратности форм те же, что и кратности комплексов. На рис. 76 показана общая форма группы O_h , представляющая собой 48-гранник, образованный из одинаковых треугольных граней. Этот многогранник можно получить из частных форм, например из куба, если каждую грань разделить на 8 фасеток, или из октаэдра, разделив каждую грань на 6 фасеток. Для изображения точечной симметрии часто применяют стереографическую проекцию. На рис. 77 изображена стереографическая проекция точечной группы O_h . Девять плоскостей симметрии рассекают сферу на 48 одинаковых сферических треугольников. В пересечении плоскостей лежат оси симметрии 4-го (квадрат), 3-го (треугольник) и 2-го (овал) порядков. Крестиками (точки верхнего полушария) и кружками (точки нижнего полушария) изображены проекции 48 равнозначных направлений.

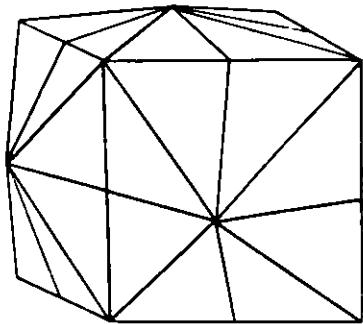


Рис. 76. Общая форма точечной группы O_h

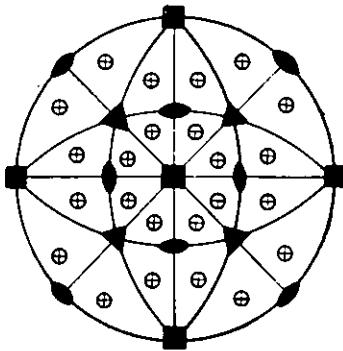


Рис. 77. Стереографическая проекция точечной группы O_h

нозначных направлений. Эти направления можно рассматривать как нормали к плоскостям общей формы, или как прямые, проведенные через точки общего комплекса.

§ 4. СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ

Кристалл как анизотропный континуум и однородный дисконтинуум

Кристалл представляет собой прерывную среду с трехкратным периодическим распределением вещества (однородный дисконтинуум). Все свойства кристалла определяются его составом и структурой. Однако во многих случаях можно рассматривать кристалл как непрерывную сплошную векторную среду, свойства которой зависят от направления (анизотропный континуум). Свойства кристалла определяются совокупным действием достаточно большого числа образующих его частиц. Например, плотность кристалла, определяемая взвешиванием, представляет плотность, усредненную по элементарной ячейке. Дискретное распределение плотности в элементарной ячейке при этом не учитывается, хотя такое распределение непосредственно вытекает из рентгеновских структурных данных. Макроскопически измеряемое тепловое расширение кристалла представляет собой усредненный результат относительных смещений равновесных положений атомов, вызванных изменением температуры.

Для измерения тензоров теплового расширения знание атомной структуры не обязательно, однако оно совершенно необходимо для понимания свойств этих тензоров в отдельных конкретных случаях.

Некоторые свойства кристалла, как например плотность, являются скалярными. Большинство других свойств, как например тепловое расширение (в некубических кристаллах), скорость звука, модули упругости, прочность, электропроводность и т. д., являются векторными свойствами и изображаются векторными моделями. Радиус-вектор такой модели определяет величину свойства, измеренного в направлении радиуса-вектора. Симметрия векторной модели описывается одной из точечных групп и может быть выше, но никак не ниже точечной группы симметрии кристалла, так как зависит также от характера измеряемого свойства. Симметрия кристалла как анизотропного континуума описывается точечной группой, тогда как его симметрия как однородного дисконтинуума описывается пространственной группой.

Системы (сингонии) и кристаллические классы

Описание геометрии и свойств кристаллов значительно упрощается, если кристаллографическую систему координат выбирать сообразуясь с симметрией кристалла. Это означает, что оси координат выбираются параллельно или перпендикулярно главным осям и плоскостям симметрии. Из закона симметрии кристаллов вытекает существование шести типов кристаллографических систем координат, называемых сингониями. В табл. 24 дано описание сингоний и систем.

В табл. 24 C_n — символ оси симметрии n -го порядка, a, b, c — длины ребер, α, β, γ — противолежащие им углы элементарной ячейки, Z — число частиц в элементарной ячейке.

Если при выборе координатных осей ограничиться рассмотрением свойств кристалла как непрерывной среды (анизотропный континуум), то нельзя отличить ромбоэдрические кристаллы от гексагональных и они описываются в одной сингонии. Указанные кристаллы различаются типом пространственной решетки, что можно установить на основании изучения кристалла, как прерывной среды (однородный дисконтинуум). Решетка Бравэ у ромбоэдрических кристаллов — ромбоэдр, а у гексагональных — гексагональная призма. Эти решетки Бравэ можно отличить по законам погасаний, устанавливаемым структурными методами. Индексы отражений hkl ромбоэдрического кристалла удовлетворяют известному условию ромбоэдра $h - k + l = 3n, n = 0, \pm 1, \pm 2$. Во избежание путаницы в определении числа систем и сингоний целесообразно установить различие между этими понятиями. В соответствии с изложенным выше, будем считать, что существуют 7 кристаллических систем и 6 сингоний.

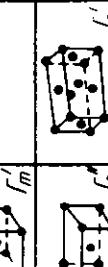
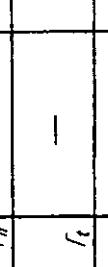
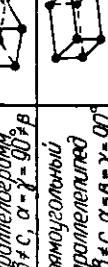
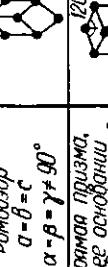
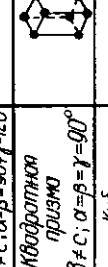
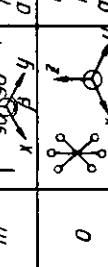
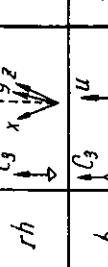
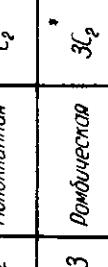
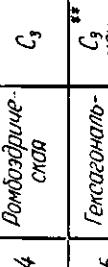
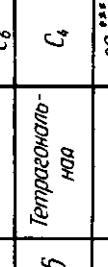
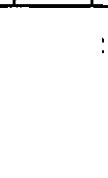
Кристаллы, имеющие одну главную тройную ось симметрии, иногда называют тригональными и относят к тригональной сингонии. Выделение такой сингонии или системы лишено логической основы. Тригональные кристаллы относятся к гексагональной сингонии и встречаются в двух системах: ромбоэдрической и гексагональной, заполняя последнюю частично.

Точечные группы, выведенные в § 3, описывают симметрию атомов, молекул, правильных многогранников и т. п. Изучение симметрии кристаллов начинается обычно с изучения симметрии внешних форм кристаллов как конечных тел и описывается одной из точечных групп. Небольшое число типов осей симметрии кристаллов ограничивает число возможных для них точечных групп. Из первых семи типов точечных групп (§3), содержащих бесконечное число представителей, отбираем группы, в которых n принимает одно из следующих значений: 2, 3, 4 и 6. Это дает 27 групп, показанных в первых шести строках табл. 25.

Из оставшихся семи групп, содержащих по одному представителю, отбираем 5 групп (8—12 группы), относящихся к кубической сингонии.

Таблица 24

Кристаллические системы (сингонии) и решетки браэ

N	Кристаллическая система (сингония)	Головная ось симметрии	Обозначение	Расположение осей симметрии и направление осей подordination	Решетки браэ	
					Простые (примитивные)	Сложные базо-центрированные центрированные
1	Триклинная	C_1	tr			
2	Моноклинная	C_2	m			
3	Диодимическая	\bar{C}_2	0			
4	Ромбическая	C_3	rh			
5	Гексагональная	C_3 или C_6	h			
6	Тетрагональная	C_4	t			
7	Кубическая	\bar{C}_2 или \bar{C}_4	c			

*) Оси симметрии неизвичленены.

**) В отличие от ромбодиэдрических кристаллов здесь основные пропорции параллелепипедов к главной оси перпендикулярны к главной оси

***) Оси симметрии эквивалентны

Таблица 25

Кристаллические классы и их распределение по сингониям

Система	Кристаллические классы*						
	Кристаллические классы*						
Триклиническая	$C_1 = 1$	$C_i = \bar{1}$					
Моноклинная	$C_2 = 2$	$C_s = m = \bar{2}$	$C_{2h} = 2/m$				
Ромбическая					$C_{2v} = 2mm$	$D_2 = 222$	$D_{2h} = mmm$
Ромбоэдрическая	$C_3 = 3$	$C_{3i} = \bar{3}$			$C_{3v} = 3mm$	$D_3 = 32$	$C_{3d} = \bar{3}m$
Тетрагональная	$C_4 = 4$	$S_4 = \bar{4}$	$C_{4h} = 4/m$	$D_{4d} = \bar{4}2m$	$C_{4v} = 4mm$	$D_4 = 42$	$D_{4h} = 4/mmm$
Гексагональная	$C_6 = 6$	$C_{3h} = \bar{6}$	$C_{6h} = 6/m$	$D_{3h} = \bar{6}m$	$C_{6v} = 6mm$	$D_6 = 62$	$D_{6h} = 6/mmm$
Кубическая	$T = 23$		$T_h = m3$	$T_d = \bar{4}3m$		$\emptyset = 43$	$O_h = m\bar{3}m$

* Кристаллические классы приводятся в обозначениях Шенфлиса и международных. В последнем случае указываются необходимые элементы симметрии, сочетание которых определяет точечную группу. Косой чертой обозначена перпендикулярность соответствующих элементов симметрии.

Группы J и J_s , содержащие оси симметрии 5-го порядка, невозможны в кристаллах. Таким образом, общее число кристаллических классов 32. Вывод классов симметрии кристаллов был дан Гесселем (1836), но остался незамеченным в литературе. Полный вывод кристаллических классов был сделан независимо от Гесселя крупным русским инженером и кристаллографом А. В. Гадолиным (1876).

Элементарные ячейки

Подгруппа параллельных переносов (трансляций) подразделяет кристалл на совокупность равных и параллельно расположенных параллелепипедальных элементарных ячеек, ребрами которых являются три основных вектора переноса. Семи системам отвечают семь типов простых элементарных ячеек, различающихся по симметрии. В табл. 24 указаны формы элементарных ячеек и соотношения между длинами векторов переноса (периодами кристалла). К кубической сингонии относятся кристаллы не только с тремя четвертыми осями (симметрии), но и с тремя эквивалентными двойными осями симметрии. В последнем случае за оси координат выбираются три взаимно-перпендикулярные оси 2-го порядка. Примером такого кристалла является пирит FeS_2 , кристаллизующийся в виде кубов (рис. 78, а). Как показывает структура пирита (рис. 78, б, в), перпендикулярно к граням куба проходят двойные (винтовые) оси симметрии. Пониженная симметрия кристаллов проявляется в фигурах травления. Фигуры травления на гранях куба кристалла

пирита представляют собой бороздки, параллельные ребрам куба. Понижение симметрии в пределах данной сингонии называется гемиэдрией; полная симметрия называется голоэдрией.

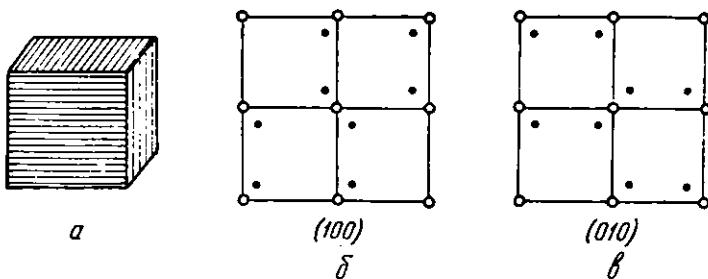


Рис. 78. Симметрия и структура кристалла пирита

Однозначная установка моноклинных и триклинических кристаллов

В кристаллах высших и средних сингоний оси координат выбираются однозначно в соответствии с симметрией кристаллов. В кристаллах низших сингоний (моноклинной и триклинической) имеется свобода выбора осей, наибольшая в триклинической сингонии. В триклинической решетке элементарный параллелепипед можно выбрать неограниченным числом способов, лишь бы выполнялось условие $v = v_{\min} = 1$, где v — объем элементарного параллелепипеда, а $v_{\min} = 1$ — объем, приходящийся на 1 узел решетки.

Б. Н. Делоне дал аналитический алгорифм приведения элементарных параллелепипедов к основному. Путем последовательных преобразований осевых векторов решетки можно прийти к единственной тройке векторов. Это решает задачу об однозначной установке кристалла, то есть задачу о выборе единственной системы координат для описания данной решетки. Эта единственная ячейка в наибольшей степени приближается к ячейке, у которой диагонали, по возможности, не короче сторон, а координатные углы приближаются к прямым.

Для моноклинных кристаллов, встречающихся в практике исследования значительно чаще триклинических, ось b устанавливается однозначно и задача сводится к однозначному выбору элементарного параллелограмма в моноклинной плоскости. В этом случае можно использовать простой геометрический алгорифм приведения, заключающийся в сравнении длин диагоналей и ребер элементарного параллелограмма. Если первоначально был найден параллелограмм $ABCD$ (рис. 79), у которого диагональ BD короче сторон, то, выполняя указанное преобразование, последовательно получают элементарные параллелограммы $ABCD \rightarrow BDCE \rightarrow CEDF$. Последний параллелограмм — основной, так как в нем стороны короче диагоналей.

Подгруппы параллельных переносов. Решетки Бравэ

Возможность выделения в каждой пространственной группе подгруппы параллельных переносов позволяет рассмотреть совокупность всех возмож-

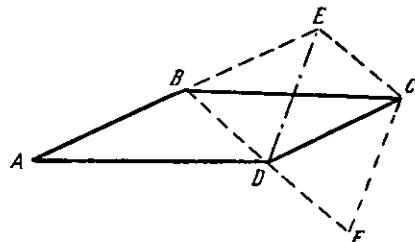


Рис. 79. Преобразования моноклинной элементарной ячейки

ных трансляционных подгрупп симметрии, независимо от подгрупп вращений. Совокупность трансляционных решеток получена в середине прошлого века Бравэ. Помимо семи простых решеток, ячейки которых указаны в табл. 24 и содержат по одному узлу, возможно образование сложных решеток по принципу центрировки объема или граней ячеек, содержащих 2 и более узлов на ячейку. Рассмотрение возможных случаев центрировки ячеек показывает, что всего существует 14 различных типов трансляционных решеток, называемых решетками Бравэ. Эти 14 типов решеток, показанные в табл. 24, представляют совокупность подгрупп параллельных переносов, возможных в пространственных группах.

В кубической системе, помимо простой кубической решетки, возможны объемноцентрированная и гранецентрированная кубические решетки, содержащие соответственно 2 и 4 узла на ячейку. Центрировка в кубе одной пары граней невозможна, так как она приводит к понижению симметрии и преобразует кубическую ячейку в тетрагональную. В сложной решетке Бравэ всегда можно выбрать основные векторы так, чтобы новая ячейка содержала одну

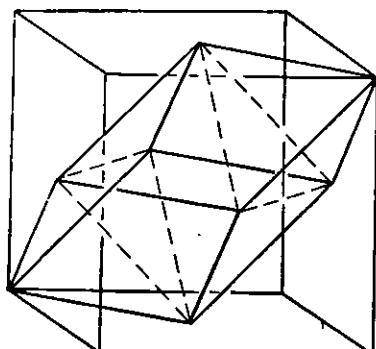


Рис. 80. Примитивный ромбоэдр в кубической гранецентрированной ячейке

частицу. Формально такая ячейка принадлежит к более низкой сингонии, что маскирует истинную симметрию кристалла.

На рис. 80 показан выбор примитивного ромбоэдра с углом $\alpha_{rh} = 60^\circ$ в кубической гранецентрированной ячейке. Если исследование структуры покажет наличие ромбоэдрической ячейки с углом $\alpha_{rh} = 60^\circ$, то следует проверить, не является ли кристалл кубическим, так как в этом случае целесообразно преобразовать оси координат и описывать кристалл как кубический гранецентрированный.

Пространственные (федоровские) группы

Вывод всех возможных пространственных групп значительно сложнее вывода точечных групп и классов симметрии кристаллов. Впервые этот вывод был дан Е. С. Федоровым (1890). Общее число пространственных групп равно 230. Идея вывода основывается на связи между пространственной и точечной группами. Для каждого-либо кристаллического класса последовательно рассматривают сочетания элементов симметрии этого класса с трансляционными подгруппами, возможными в системе, к которой относится данный кристаллический класс. В результате получают пространственные группы, относящиеся к этому классу симметрии.

Например, точечная группа C_2 — 2 моноклинной системы содержит один элемент симметрии — ось симметрии 2, сочетание которой с параллельной ей трансляцией приводит к образованию винтовой оси симметрии 2_1 . Сочетание двойных осей симметрии с перпендикулярными к ним трансляциями приводит к двум пространственным группам $P2$ и $P2_1$ с примитивными ячейками, содержащими только поворотные или только винтовые оси. Сочетание двойных осей симметрии с наклонной к ним трансляцией приводит к возникновению пространственной группы $C2$ с ячейкой, центрированной по одной паре боковых граней и содержащей оба типа осей симметрии 2 и 2_1 . Тремя пространственными группами $P2$, $P2_1$ и $C2$ исчерпывается набор

пространственных групп класса 2. Простой метод вывода пространственных групп предложен Н. В. Беловым.

В табл. 26 показано распределение пространственных групп по кристаллическим классам.

Таблица 26
Распределение пространственных групп по кристаллическим классам

Класс	Число групп						
1	1	4	6	3	2	6mm	4
1	1	4	2	3mm	6	62	6
m	4	4m	6	32	7	6/mmm	4
2	3	42m	12	3m	6	23	5
2/m	6	4mm	12		6	m3	7
2mm	22	42	10	6	1	43m	6
222	9	4/mmm	20	6/m	2	43	8
mmm	28		3	6m	4	m3m	10
			4				

11 пар пространственных групп отличаются только направлениями вращения винтовых осей. Право- и левовращающие кристаллы могут принадлежать только к этим группам. Рентгенографически различимы по погасаниям 120 пространственных групп. При учете соотношений длин периодов число рентгенографически различимых пространственных групп увеличивается до 122.

Распределение кристаллов по пространственным группам

Статистическое изучение результатов рентгенографического определения пространственных групп для ~ 4000 кристаллов, структуры которых достаточно полно исследованы, выявляет ряд интересных закономерностей. Прежде всего можно отметить исключительную неравномерность распределения кристаллов по 219 (за вычетом 11 энантиоморфных) пространственным группам. Для 53 групп пока не найдено ни одного кристалла. В 32 группах имеется по одному представителю, в 20 группах — по два. Таким образом, на 105 федоровских групп (то есть почти на половину) приходится только около 0,2% исследованных кристаллов, то есть в 2½ раза меньше того, что пришлось бы на одну федоровскую группу при равномерном распределении.

Анализ распределения кристаллов по преимущественно занимаемым ими пространственным группам показывает, что селективный выбор тех или иных групп обусловлен общими кристаллохимическими причинами. Многие неорганические координационные кристаллы с ионным и металлическим типом связи кристаллизуются в более симметричных пространственных группах, относящихся к кубической и гексагональной системам, тогда как органические, молекулярные кристаллы в большинстве случаев кристаллизуются в менее симметричных пространственных группах, относящихся к моноклинной и ромбической системам.

Кристаллическая структура какого-либо вещества в конечном счете определяется термодинамическими факторами. Из бесчисленного многообразия мыслимых структурных типов данное вещество в равновесных условиях «выбирает» тот тип, которому отвечает минимум свободной энергии. Для кристаллов с ненаправленными связями термодинамическое условие минимума свободной энергии во многих случаях с достаточной точностью можно заменить геометрическим условием минимума объема, то есть использовать принцип плотной упаковки. В этих случаях в наиболее простой форме устанавливается связь между геометрической теорией структуры кристаллов Е. С. Федорова и термодинамической теорией Гиббса.

Для изображения структуры неорганических кристаллов с ионной и металлической связью очень удобна модель плотных шаровых упаковок. Число плотных шаровых упаковок неограниченно велико. Однако, как показал Н. В. Белов, все они относятся только к восьми пространственным группам, входящим в кубическую, гексагональную и ромбоэдрическую системы: $C\bar{3}m$, $R\bar{3}m$, $C\bar{6}m2$, $C\bar{6}mc$, $C\bar{3}m$, $R\bar{3}\bar{m}$, $C\frac{6}{m}mc$, $Fm\bar{3}m$. Эти пространственные группы содержат подгруппу $C\bar{3}m$, представляющую собой группу минимальной симметрии любой плотной шаровой упаковки. На кубическую группу $Fm\bar{3}m$ приходится около 10% кристаллов с расшифрованной структурой, на гексагональную группу $C\frac{6}{m}mc$ — 4,3%. Неорганические кристаллы в том числе минералы, часто кристаллизуются также в ромбической группе $Pnma$. Это объясняется тем, что в указанной группе можно осуществить плотную шаровую упаковку с небольшим искажением, понижающим ее симметрию до ромбической.

В молекулярных кристаллах следует рассматривать упаковки молекул, по форме более или менее значительно отличающиеся от шаров. Как показал А. И. Китайгородский на основе рассмотрения упаковки эллипсоидов, компактность упаковки в этих случаях достигается в пространственных группах, содержащих в качестве главных элементов симметрии плоскости скольжения и двойные винтовые оси, что приводит к низкосимметричным пространственным группам. К таким группам относятся ромбические $P2_12_12_1$, $Pbc\bar{a}$, Pca , моноклинные $P2_1$, $P2_1/c$, триклинические и некоторые другие. О плотности заселения этих групп можно судить по следующим цифрам: на группу $P2_1/c$ приходится около 9% кристаллов, на группу $P2_12_12_1$ — 4%.

Шубниковские группы

230 федоровских групп описывают симметрию периодического скалярного поля, значение которого в каждой точке определяется одним параметром. Для описания симметрии периодического векторного поля, определяемого тремя компонентами в каждой точке, или тензорных полей следует расширить понятие симметрии, что приведет к увеличению числа групп симметрии. Существенное расширение понятия симметрии было предложено А. В. Шубниковым, введшим представление о положительных и отрицательных или черно-белых фигурах наряду с одноцветными фигурами, рассматривавшимися в учении о симметрии ранее. Использование знака или цвета фигуры (в обобщенном случае каждая точка пространства может иметь l «знаков», где l — положительное целое число) приводит к введению нового понятия антиравенства, устанавливающего равенство фигур разных знаков, и нового симметрического преобразования антисимметрии, изменяющего знак фигуры. Операция антисим-

метрии, преобразующая разные фигуры, превращает положительную фигуру в отрицательную и обратно. Применение этой операции к самосимметричной фигуре делает ее нейтральной.

В последнее время советскими кристаллографами дан вывод всех точечных и пространственных групп с использованием операции изменения знака фигуры. Полученная систематика обобщенных групп симметрии находит применение для описания симметрии дипольных структур (магнитные структуры, ферриты и т. д.), симметрии обобщенных проекций кристаллов, максимумы которых могут быть положительными и отрицательными, и др. Обобщенные точечные группы наряду с 32 обычными содержат 58 черно-белых магнитных групп. Обобщенные пространственные группы, вывод которых был дан А. М. Заморзаевым, Н. В. Беловым, Н. Н. Нероновой и Т. С. Смирновой, всего содержат 1651 группу, в том числе 230 бесцветных и 230 серых федоровских групп, а также 1191 черно-белую группу. Черно-белые группы описывают симметрии периодических магнитных структур, а серые группы — симметрию парамагнитных кристаллов. Число решеток Бравэ с учетом антисимметрии также возрастает. Помимо обычных 14 типов, имеется 22 черно-белых решетки Бравэ.

§ 5. СИММЕТРИЯ АТОМОВ И ТИПЫ ОБРАЗУЕМЫХ ИМИ ПРОСТЕЙШИХ ПЕРИОДИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Рассмотрим простейшие периодические структуры, возникающие при соединении друг с другом одинаковых атомов. Тип этих структур определяется симметрией атомов и свойствами образуемых ими связей. При гомополярной связи следует различать два случая: атомы с направленными и насыщенными связями (ковалентная связь) и атомы с ненаправленными и ненасыщенными связями (металлическая связь).

Атомы с направленными и насыщенными связями

Эти атомы можно моделировать шариками с рядом продолженных радиусов, изображающими линии связей. Рассмотрим атомы, образующие а) одну связь; б) две связи: линейные (валентный угол $\varphi = 180^\circ$) и уголковые ($\varphi = 90^\circ$); в) три связи: плоские ($\varphi = 120^\circ$) и пирамидальные ($\varphi = 90^\circ$); г) четыре равномерно распределенные в пространстве тетраэдрические связи ($\varphi = 109^\circ 28'$).

Атомы с одной связью соединяются в двухатомные молекулы, образующие при дальнейшем взаимодействии молекулярный кристалл, например кристаллы галоидов Cl_2 , Br_2 , J_2 (см. рис. 86, а, стр. 168). Атомы с двумя связями образуют цепочки, которые могут быть бесконечными незамкнутыми (структуры селена и теллура) или замкнутыми в кольца с конечным числом членов (молекулы S_8) (см. рис. 86, б и в, стр. 168). Атомы с тремя плоскими связями образуют бесконечные плоские слои, состоящие из шестиугольных петель (рис. 81, а). Элементарная ячейка такой сетки представляет собой ромб, содержащий две частицы с координатами $00, \frac{2}{3} \frac{1}{3}$. Из подобных плоских атомных сеток построена структура графита (см. рис. 86, е, стр. 168).

В случае трех пирамидальных связей получаются аналогичные гексагональные слои, в которых атомы располагаются на двух различных высотах. Подобные слои найдены в структурах мышьяка, сурьмы и висмута (см. рис. 86, г, стр. 168). Атомы с тетраэдрическими связями образуют трехмерную пространственную структуру типа алмаза (рис. 81, б). Элементарная ячейка этой структуры — кубическая, она содержит 8 атомов; решетка Бравэ —

транецентрированная (см. рис. 86, δ , стр. 168). Координаты начальных узлов двух совмещенных гранецентрированных решеток: $000, \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$.

Атомная сетка графита и структура алмаза являются примером структур, построенных из одинаковых частиц. Эти структуры нельзя образовать с помощью одних трансляций без участия поворотов или отражений.

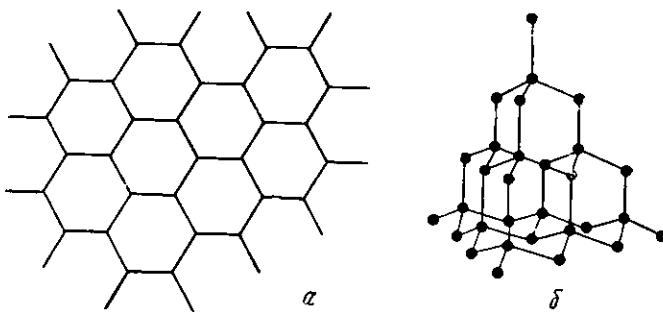


Рис. 81. a — атомная сетка, образуемая атомами с тремя компланарными связями (сетка графита); b — пространственная структура, образуемая атомами с тетраэдрическими связями (структуре алмаза)

Структуры, образованные частицами с насыщенными связями, характеризуются низкими значениями координационных чисел. В кристаллах, состоящих из двухатомных молекул, координационное число $k = 1$. В кристаллах, построенных из линейных цепочек или колец, $k = 2$. В слоистых кристаллах типа графита или мышьяка $k = 3$. В структурах типа алмаза $k = 4$.

Сферические частицы с ненаправленными связями. Плотные шаровые упаковки

Частицы с ненаправленными и ненасыщенными связями можно моделировать в первом приближении в виде равновеликих несжимаемых шаров радиуса R , притягивающихся друг к другу. Из принципа минимума потенциальной энергии взаимодействия следует, что каждая частица стремится взаимодействовать с максимально большим числом других частиц, что приводит к образованию структур с максимально большими координационными числами. Соответственно этому $к о э ф ф и ц и е н т \text{ } к о м п а к т н о с т и$, то есть отношение объема шаров ко всему объему, включая и пустоты между шарами, будет наибольшим по сравнению с другими возможными упаковками. Упаковки шаров, удовлетворяющие этим требованиям, назовем плотными шаровыми упаковками. Одномерная плотная упаковка представляет собой линейную периодическую цепочку шаров с периодом, равным $2R$, и координационным числом, равным двум. Двухмерная плотная шаровая упаковка (плоский шаровой слой) изображена на рис. 82, a . Эта упаковка представляет двухмерную, периодическую структуру с гексагональной симметрией и координационным числом, равным шести. Плоская элементарная ячейка этой структуры — правильный ромб AAA со стороной, равной $2R$ (рис. 82, δ). Между шарами в плоском слое образуются два семейства тригональных (треугольных) пустот $BB\dots$ и $CC\dots$, через которые проходят два семейства тройных осей симметрии. Каждое из этих семейств образует аналогичную плоскую гексагональную сетку с тем же периодом

2R. Точечная группа симметрии положений *B* и *C* C_{3v} — $3m$ является подгруппой симметрии положения *A* C_{6v} — $6mm$.

Пространственную плотную шаровую упаковку получим компактным сочетанием плотных плоских шаровых слоев. Возьмем исходный плоский слой, который будем считать горизонтальным, и наложим на него шар второго слоя. Наиболее устойчивому положению этого шара отвечает размещение его в одной из тригональных лунок. В этом положении шар второго слоя находится в соприкосновении с наибольшим числом, а именно тремя шарами, первого слоя, образуя вместе с ними правильный тетраэдр. Продолжим присоединение шаров второго слоя так, чтобы они в свою очередь образовали плотный плоский слой. Шары второго слоя займут одно из семейств тригональных лунок и окажутся в плотном контакте как с шарами первого слоя, так и друг с другом. При упаковке двух соседних слоев варианты размещения по семействам лунок *B* или *C* эквивалентны, но начиная с третьего слоя эти два способа присоединения каждого следующего слоя приводят к различным типам пространственных упаковок. Любую плотную шаровую упаковку в пространстве можно получить последовательным нанизыванием плоских шаровых слоев на семейства осей симметрии *A*, *B* и *C* проведенных перпендикулярно плоскости исходного слоя. Шаровая упаковка однозначно характеризуется символом типа... *ABA*₁*ABC*₂*ABC*..., в котором каждая буква описывает положение шаров соответствующего слоя относительно осей *A*, *B*, *C*. Из условия плотного сочетания соседних слоев следует, что буквенные символы с двумя одинаковыми соседними буквами невозможны. В пространственной плотной шаровой упаковке координционное число $k = 12$. Любая плотная шаровая упаковка сохраняет минимальную точечную симметрию C_{3v} — $3m$.

Из различных пространственных плотных шаровых упаковок выделим периодические упаковки, описываемые периодическими буквенными символами. Для их записи достаточно указать последовательность букв в одном периоде. Число букв в периоде n определяет слойность упаковки. С увеличением слойности число плотных упаковок неограниченно возрастает. Наибольшее физическое значение имеют упаковки с малой слойностью. Одной из простейших является двухслойная упаковка ...*ABA*₁*AB* (рис. 83, *a*) (варианты записи *ACAC* и *BCBC*...), относящаяся к гексагональной системе. Структура гексагональной плотной упаковки Γ_h изображена в табл. 33 (стр. 175).

Гексагональная плотная упаковка, подобно структурам графита и алмаза, не может быть получена одними трансляциями. На элементарную ячейку этой упаковки, имеющую отношение осей $c/a = 2\sqrt{\frac{2}{3}} = 1,633\dots$, приходятся две частицы с координатами: $000 \quad \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}$; пространственная группа $D_{3h}^1 - C_{mc}^6$.

Трехслойная плотная упаковка записывается одним вариантом буквенного символа ...*ABCABCABC*... (рис. 83, *b*). Эта упаковка является единственной плотной шаровой упаковкой, относящейся к кубической системе, и имеет структуру гранецентрированного куба Γ_c^6 (см. табл. 33,

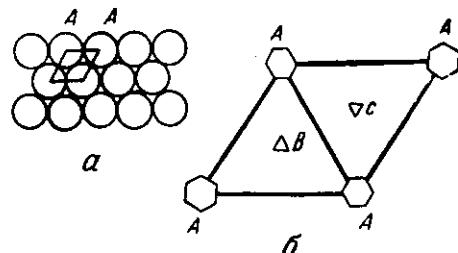


Рис. 83. *a* — плоский плотный шаровой слой; *b* — элементарная ячейка

стр. 175). Пространственная группа O_h^+ — $Fm\bar{3}m$. В отличие от других плотных упаковок, в трехслойной упаковке имеется не одно, а 4 эквивалентных семейства плотно упакованных плоскостей, параллельных граням октаэдра {111}. Кубическая плотная упаковка является примером структуры, в которой положение частиц совпадает с положением узлов решетки Бравэ и непосредственно моделирует подгруппу параллельных переносов. На рис. 83, δ и ε изображены более сложные 4- и 9-слойные упаковки; первая является гексагональной, а вторая — ромбоэдрической. Эти упаковки встречаются среди структур лантанидов (гл. VI, § 1).

На рис. 80 выделен примитивный ромбоэдр с объемом, равным $1/4$ объема кубической ячейки, содержащий одну частицу. Этот ромбоэдр можно расчленить на октаэдр и два тетраэдра, имеющие одинаковые треугольные грани со сторонами, равными кратчайшим периодам плотной упаковки $2R$. Таким

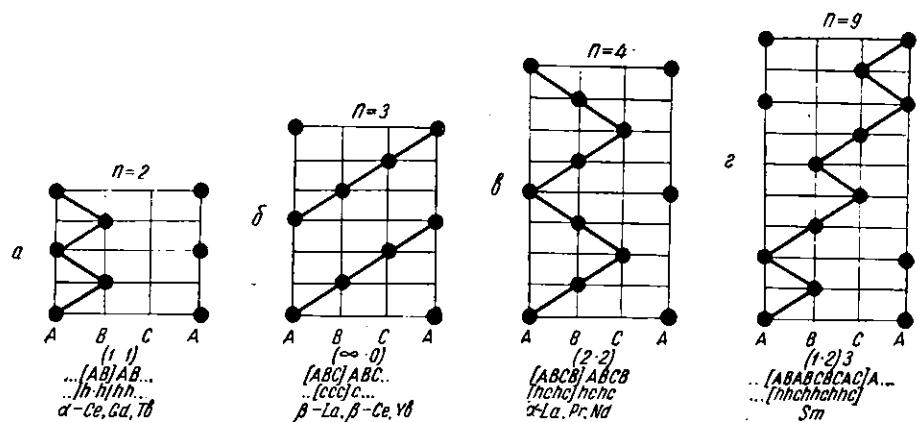


Рис. 83. Плотные шаровые упаковки: a — двухслойная (гексагональная), δ — трехслойная (кубическая), β — четырехслойная (гексагональная), ε — девятислойная (ромбоэдрическая)

образом, пространство можно заполнить сплошь без пустот сложением октаэдов с удвоенным числом тетраэдов. Геометрический смысл октаэдов и тетраэдов в плотных упаковках заключается в том, что центры этих полиэдров соответствуют центрам двух типов наибольших пустот между шарами, называемых по типу координаций, образуемых окружающими их шарами, октаэдрическими и тетраэдрическими. Число октаэдрических пустот равно числу шаров упаковки; число тетраэдрических пустот в два раза больше. Всякую плотную шаровую упаковку можно изобразить в виде модели, составленной из указанных полиэдров, сложенных в определенном порядке.

При образовании некоторых соединений пустоты вследствие действия того или иного закона заполняются атомами другого химического сорта. Атомные структуры таких соединений удобно описывать на основе теории плотных упаковок.

В гексагональной и кубической плотных упаковках вследствие различия конфигураций, вызванного различием в упаковках соседних слоев, симметрия шаров различна. Двузначность присоединения шарового слоя приводит к возникновению двух типов «шаров»: с гексагональной симметрией (типа ε) и с кубической симметрией (типа δ). Если шаровой слой находится между слоями с одинаковыми буквенными символами, то этот слой содержит шары типа ε . Через них проходят горизонтальные плоскости симметрии;

шары не имеют центров симметрии; их точечная симметрия D_{3h} — 6 m2. Если шаровой слой находится между слоями с разными буквенными символами, то этот слой содержит шары типа k с точечной симметрией O_h — $m\bar{3}m$. Эти шары обладают центрами симметрии, но через них не проходят горизонтальные плоскости симметрии.

Гексагональную и кубическую плотные упаковки можно записать соответственно символами .. $g\bar{g}\bar{g}\bar{g}\bar{g}..$ и .. $k\bar{k}\bar{k}\bar{k}\bar{k}..$ Любая другая плотная упаковка записывается с помощью смешанного символа, содержащего соответствующее число букв g и k в определенной последовательности.

Числовой символ плотной шаровой упаковки

Символ типа g , в отличие от символа типа k , приводит к изменению ориентации слоя на 180° , что на рис. 83, *a* изображается в виде зигзагов. Всякая периодическая плотная упаковка однозначно определяется толщинами последовательных слоев пачек с параллельной и антипараллельной укладкой. Эту последовательность запишем с помощью ч и с л о в о г о с и м в о л а ... $p_1 \cdot p_2 \cdot p_3 \dots p_j \dots p_m \dots$, где p_j — число элементарных шаровых слоев в слое (пачке) номера j с одинаковым типом укладки. Знак точки в числовом символе указывает границы пачек и отнюдь не является знаком умножения. Числа p_j — целые и положительные; число слоев в периоде упаковки m обязательно четное. Круговая перестановка цифр символа или написание символа в обратном порядке не изменяют типа упаковки. Числовые символы, различающиеся набором или чередованием чисел, изображают различные упаковки.

Числовой символ позволяет дать полное описание шаровой упаковки, пользуясь следующими правилами.

1. Слойность упаковки по кратчайшей трансляции и равное ей число частиц в примитивной элементарной ячейке

$$n = \sum_{j=1}^m p_j. \quad (\text{V.6})$$

Слойность по нормали к плоскостям базиса (по оси c) $n_c = n$ для гексагональных упаковок и $n_c = 3n$ для ромбодрических упаковок.

2. Размеры элементарной ячейки упаковки в гексагональных осях:

$$c = n_c h, \quad a = \sqrt{\frac{3}{2}} h, \quad \frac{c}{a} = n_c \sqrt{\frac{2}{3}} = 0,817 n_c. \quad (\text{V.7})$$

где $h = 2R \sqrt{\frac{2}{3}}$ — высота тетраэдра со сторонами $2R$.

3. Тип решетки Бравэ определяется разностью суммарных толщин с различной ориентацией:

$$\Delta = \sum p_{2j+1} - \sum p_{2j} = n - 2 \sum p_{2j}. \quad (\text{V.8})$$

При $\Delta = 3k$ решетка примитивная гексагональная, при $\Delta = 3k \pm 1$ решетка примитивная ромбодрическая.

4. Координаты частиц в гексагональных осях $00\frac{p}{n_c}; \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{q}{n_c}; \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{r}{n_c}$ определяются высотами p, q, r размещения частиц на осях симметрии ячейки *A*, *B* и *C*. Числа p, q, r (номера слоев) можно определить из графиков, подобных графикам, изображенным на рис. 83, которые легко построить по числовому символу.

5. Элементы симметрии упаковки определяются симметрией числового символа:

а) если символ упаковки содержит два одинаковых полупериода с нечетным числом членов, то упаковка имеет двухходовую винтовую ось симметрии шестого порядка b_3 (пространственные группы D_{6h}^1 и C_{6v}^1) (в остальных случаях упаковки содержат только оси симметрии 3-го порядка);

б) если символ упаковки зеркально симметричен относительно границы между слоями (точки), то между соответствующими слоями проходит плоскость симметрии (группы D_{6h}^1 и D_{3h}^1);

Таблица 27

КЛАССИФИКАЦИЯ ПЛОТНЫХ ШАРОВЫХ УПАКОВОК

Д	СИМГОНИЯ	ЭК		ТРИГОНАЛЬНАЯ		РОМБОЗДРИЧЕСКАЯ		ЭК ¹	
		$D_{6h}^4 - C_6$	$C_{6v}^4 - C_{6h}^{4\prime}$	$D_{3d}^3 - C_{3h}^5$	$D_{3d}^1 - C_{3h}^6$	C_{3v}^1	$D_{3d}^6 - R_{3m}$	$C_{3v}^6 - R_{3m}$	
2	Пространственная группа	x	x	x	x	x	x	x	x
3							(1 · 2)3		
4		2	2				(1 · 3)3		
5				1	4		(2 · 3)3		
6						1 · 2	2 · 1	(1 · 1 · 2 · 1)3	
7					2 · 5		(1 · 5)3		
				4 · 1 · 1			(2 · 4)3		
				3 · 1 · 2 · 1			(1 · 1 · 3 · 1)3		
							(1 · 6)3		
							(3 · 4)3		
							(1 · 2 · 2 · 2)3		
							(1 · 1 · 1 · 1 · 2)3		
							(1 · 2 · 1 · 3 · 3)3		
							(3 · 5)3		
							(2 · 2 · 3)3		
							(1 · 1 · 1 · 1 · 1 · 1)3		
								(1 · 1 · 2 · 4)3	
								(1 · 2 · 2 · 4)3	
8		4	4		?	1 · 3	3 · 1		
		1 · 2 · 1	1 · 2 · 1						
				1 · 2 · 3 · 2		1 · 2 · 3 · 2	1 · 1 · 2 · 1 · 1		

в) если символ упаковки зеркально симметричен относительно какого-либо слоя (цифры), то в середине слоя лежат центры симметрии (группы D_{6h}^4 , D_{3d}^3 , D_{3d}^1).

Указанные элементы симметрии однозначно определяют пространственную группу из числа семи одноосных пространственных групп $D_{\bar{6}h}$, $D_{\bar{3}d}$, $D_{\bar{3}d}$, $C_{\bar{6}v}$, $D_{\bar{3}h}$, $C_{\bar{3}v}$, $C_{\bar{3}h}$, возможных, по Н. В. Белову, для плотных упаковок. Каждая из этих групп содержит бесчисленное множество плотных шаровых упаковок. В табл. 27 дана классификация упаковок до 8-слойных включительно; крестиками и двумя параллельными чертами обозначены центры симметрии и плоскости симметрий.

Свойства ромбоэдрических упаковок умножены на 3, что соответствует описанию этих упаковок в гексагональных осях. В таблицу не включена восьмая возможная пространственная группа O_h^* — $Fm\bar{3}m$, к которой относится кубическая плотная упаковка. Эта упаковка не содержит шаров типа g , последовательные слои в ней укладываются параллельно и она является предельным случаем, характеризуемым числовым символом $\infty \cdot 0$. Упаковки с симметрией $C_{\bar{3}v}$ впервые встречаются среди 9-слойных: $1 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 5$; $1 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 4$; $1 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 3$. Упаковки с симметрией $C_{\bar{6}c}$ появляются начиная с $n=12$, а именно $1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 3$.

Ряд кристаллических веществ кристаллизуется по типу плотных упаковок. Из простых веществ металлы во многих случаях кристаллизуются по типу кубической ($\infty \cdot 0$) или гексагональной плотной упаковки (1.1). Ниодим и самарий кристаллизуются в более сложных упаковках: $4-x$ (2.2) и 9-слойных (1.2)3 соответственно. Из бинарных соединений в кубической плотной упаковке с заполнением соответственно октаэдрических и тетраэдрических пустот кристаллизуются NaCl и ZnS (сфалерит) (рис. 96) и многие изоморфные им вещества. Другая модификация ZnS (вюрцит) имеет структуру на основе гексагональной плотной упаковки. В Al_4C_3 атомы алюминия образуют 9-слойную плотную упаковку (1.2)3; в CaSi_2 атомы кремния образуют 12-слойную упаковку (1.3)3. Исключительное многообразие плотных упаковок обнаружено в полиморфных и политипных модификациях карбida кремния SiC , для которого установлены гексагональные (2·2), (3·3), (4·4) и ромбоэдрические структуры (2.3)3, (2·3·3·3)3, (2·3·3·3·3·3)3 и т. д. Теория плотных упаковок позволила расшифровать ряд сложных структур минералов, металлических соединений и сверхпериодических структур карбида кремния, сульфида цинка и др.

Координационное число и компактность упаковки

Коэффициент компактности структуры q равен отношению объема частиц, из которых образован кристалл, ко всему объему кристалла

$$q = \frac{\sum_i Z_i v_i}{v_a}, \quad (\text{V.9})$$

где Z_i — число частиц сорта i в элементарной ячейке, v_i — объем одной частицы, v_a — объем элементарной ячейки. Сумма в (9) распространяется на все частицы ячейки. Для шаровых упаковок, образованных из одинаковых шаров, формула упрощается

$$q = \frac{4\pi Z R^3}{3v_a}. \quad (\text{V.10})$$

В табл. 28 приведены значения q для ряда структур из равновеликих шаров с различными значениями координационного числа k .

С уменьшением k коэффициент компактности убывает. Максимальное значение коэффициент компактности ($q = 74\%$) принимает для плотнейших упаковок, в которых около $1/4$ всего объема кристалла приходится на пу-

Таблица 28

Коэффициент компактности q для структур из равновеликих шаров

Тип структуры	Обозначение	k	q	Численное значение q , %
Плотнейшие шаровые упаковки	Γ_c' , Γ_h' и др.	12	$\frac{\sqrt{2}\pi}{6}$	74,04
Тетрагональная $\frac{c}{a} = \sqrt[3]{\frac{2}{3}}$; $z = 2$	Γ_t'	10	$\frac{2\pi}{9}$	69,8
Кубическая объемноцен- трированная	Γ_c'	8	$\frac{\sqrt{3}\pi}{8}$	68,1
Кубическая простая	Γ_c	6	$\frac{\pi}{6}$	52,3
Кубическая алмазная	Γ_c''	4	$\frac{\sqrt{3}\pi}{16}$	34

стоты между шарами. В простой кубической структуре Γ_c объем пустот составляет почти половину объема кристалла. В алмазной структуре с точки зрения компактности является весьма рыхлой. В кубической объемноцентрированной структуре Γ_c' q ближе к значению $q = q_{\max}$ в плотнейших упаковках, чем к его значению в простой кубической структуре, хотя координационное число структуры Γ_c' ближе к координационному числу структуры Γ_c , чем Γ_c'' . Это связано с тем, что в структуре Γ_c' вторая координационная сфера расположена близко к первой. Радиусы этих сфер ($r_{200}:r_{111} = \sqrt[3]{4}:\sqrt{3}$) отличаются только на 15%. Хотя межатомное взаимодействие быстро убывает с увеличением расстояния и основную часть энергии гомополярного кристалла составляет взаимодействие ближайших соседей, расположенных на первой координационной сфере, в структуре типа Γ_c' заметную роль играет взаимодействие с частицами второй координационной сферы. Поэтому в этой структуре эффективное координационное число $k = k_1 + k_2 = 8 + (6)$ имеет значение, большее 8. Большим коэффициентом компактности $q \approx 70\%$ обладает тетрагональная объемноцентрированная структура Γ_t' с отношением осей $c/a = \sqrt[3]{\frac{2}{3}} = 0,817$. Структура Γ_t' получается сжатием структуры Γ_c вдоль одного из ребер куба на 18%, что приводит к увеличению координационного числа, рассчитываемого на первой координационной сфере до $8 + 2 = 10$. В тетрагональной структуре Γ_t' два взаимно ортогональных семейства плоскостей (110) и (110) являются плоскостями плотноупакованного типа. Из условия плотной шаровой упаковки $a_t \sqrt{2} = c_t \sqrt{3}$ получаем указанное выше отношение осей для тетрагональной структуры с координационным числом $k = k_1 = 10$. Эту структуру имеет протактиний.

Задачи

1. Сколько частиц приходится на элементарную ячейку а) объемноцентрированной, б) гранецентрированной структуры?
2. Вычислить коэффициент компактности плотной упаковки на плоскости равновеликих кругов.

ГЛАВА VI

СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ. КРИСТАЛЛОХИМИЯ

§ 1. КРИСТАЛЛОХИМИЯ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ

Возьмем в качестве простейшей структурной характеристики элемента координационное число k и простейшей характеристики химической связи — основную валентность v . По этим кристаллохимическим признакам в таблице Д. И. Менделеева выделяются две области (табл. 29). Для левой и центральной частей таблицы, включая лантаниды и актиниды, справедливо соотношение $k > v$, характерное для элементов с металлическим типом связи. Для правой части таблицы справедливо соотношение $k = v$, характерное для элементов со значительным весом ковалентной связи. Некоторые элементы этой области (углерод, азот, кислород, сера), расположенные в первых периодах, образуют структуры с пониженной кратностью $k < v$. Атомы этих элементов способны образовывать кратные связи.

Элементы подгрупп А

Среди элементов подгрупп А преобладают три типа структур: кубическая (восьмиугольник) и гексагональная (кружок) плотные упаковки и кубическая объемноцентрированная структура (квадратик). Различие энергии между этими структурными типами мало, поэтому среди металлов распространено явление полиморфизма. В случае полиморфизма символы, написанные внутри (табл. 29), относятся к низкотемпературным модификациям. Предполагавшаяся ранее вторая модификация вольфрама (β -W) является низшим окислом вольфрама состава W_3O , имеющим структуру типа V_3Si . Структура гексагонального хрома возникает в присутствии примесей (водород, кислород, бор).

Щелочные металлы имеют структуру объемноцентрированного куба. У лития и натрия недавно открыты модификации при низких температурах со структурой гексагональной плотной упаковки. Пластическая деформация лития при низкой температуре приводит к возникновению новой модификации со структурой гранецентрированного куба. По три модификации наблюдаются у кальция и стронция.

В структурах переходных металлов наблюдается следующая закономерность. В начале заполнения электронами d -ячеек и при заполнении их больше чем наполовину возникают модификации со структурами типа плотнейших упаковок. Если d -ячейки заполнены наполовину (подгруппа хрома), или несколько меньше (подгруппы ванадия и титана), то возникает объемноцентрированная кубическая структура. Исключениями являются объемноцентрированная кубическая структура низко- и высокотемпературной модификаций железа, а также структуры полиморфных модификаций марганца. В кубической элементарной ячейке α -Mn содержится 58 атомов, занимающих

4 структурно различных положения. Структура α -Mn аналогична структуре металлического соединения $Mg_{17}Al_{12}$. β -Mn также кристаллизуется в кубической системе; в элементарной ячейке содержится 20 атомов, занимающих

Таблица 29

Кристаллохимия периодической системы элементов

		III K < V		II K = V		I h / K > V				Лантаноиды		Актиниды	
H	He	○	○	○	○	○	○	F	○	○	○	○	○
Li	Be	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Na	Mg	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
K	Ca	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Rb	Sr	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Cs	Ba	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Fr	Ra	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
IV A		V A	VI A	VII A	VIII A	VIIIA	VIIIB	VI B	VIIB	V B	VIB	VII B	VIIIB
II A		AC	AC	AC	AC	AC	AC	AC	AC	AC	AC	AC	AC
III A													
V A													
VI A													
VII A													
VIII A													
VIIIA													
VIIIB													
VI B													
V B													
VIB													
VII B													
VIIIB													

2 структурно различных положения; структура аналогична структуре соединения Ag_3Al а и β -Mn интересен тем, что его структура не имеет центров симметрии, в то время как все остальные металлы и, за редкими исключениями, почти все металлические соединения имеют центросимметричные

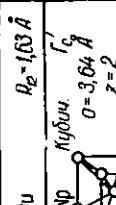
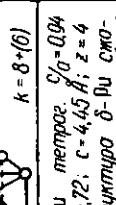
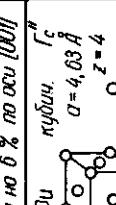
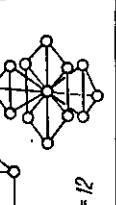
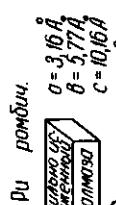
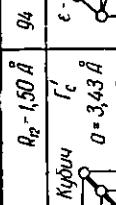
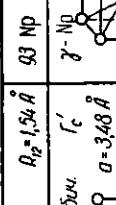
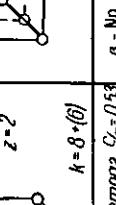
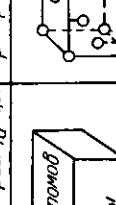
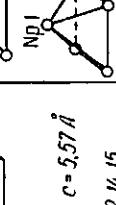
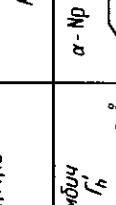
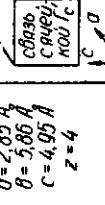
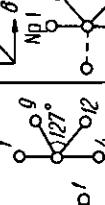
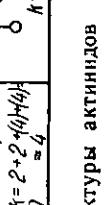
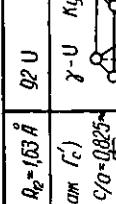
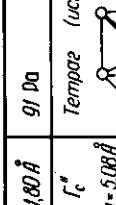
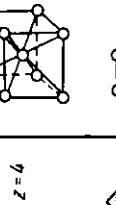
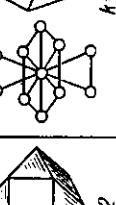
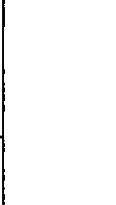
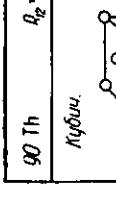
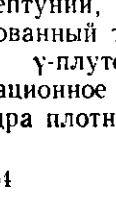
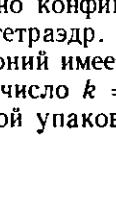
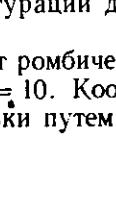
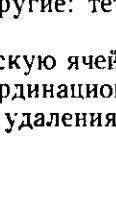
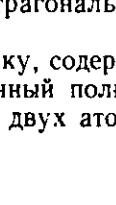
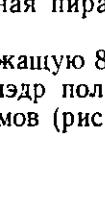
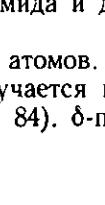
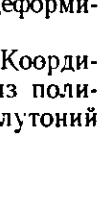
структуре. γ -Мп имеет слегка искаженную структуру типа кубической плотной упаковки. В результате сжатия на 6% вдоль одного из ребер куба возникает тетрагональная гранецентрированная структура γ -Мп ($c/a = 0,934$), подобная структуре упорядоченной модификации АиСи.

Лантаниды кристаллизуются по типу плотнейших шаровых упаковок. Здесь впервые среди простых веществ наблюдается возникновение упаковок с более высокой слойностью, чем двухслойная гексагональная плотная упаковка (1.1) и трехслойная кубическая плотная упаковка ($\infty.0$). В четырехслойной гексагональной упаковке (2.2) (рис. 83,в) кристаллизуется α -лантан, а также празеодим и неодим. Лантан диморфен и выше 300°C переходит в β -модификацию, имеющую структуру гранецентрированного куба. В девятислойной ромбоэдрической упаковке (1.2)3 (рис. 83,г) кристаллизуется самарий. Интересны данные о полиморфном превращении церия под влиянием давления. При 12 430 atm обнаруживается значительное уменьшение объема церия. Рентгенографически установлено, что это превращение хотя и сопровождается значительным изменением объема ($\frac{\Delta V}{V} = 10\%$), но не связано с изменением типа структуры. Выше и ниже точки превращения структура церия одна и та же — кубическая плотная упаковка. Это превращение обусловлено, по-видимому, переходом одного из 4f-электронов на валентный 5d-уровень, то есть связано с возбуждением нового валентного состояния атомов церия. По спектроскопическим данным, энергия перехода $4f \rightarrow 5d$ мала ($\Delta E \sim 0,04$ эВ). Этот переход стимулируется внешним давлением, способствующим перекрыванию соседних электронных уровней. Для церия, помимо трехвалентных соединений, например Ce_2O_3 , аналогичных соединениям других лантанидов, известны также четырехвалентные соединения (CeO_2). Уменьшение атомного радиуса церия от 1,82 до 1,71 Å при полиморфном превращении, вызываемом внешним давлением, соответствует разнице ионных радиусов для 3- и 4-валентного церия ($\text{Ce}^{III} - 1,02$ и $\text{Ce}^{IV} - 0,88$ Å).

Структуры актинидов, у которых начиная с нептуния наблюдается перекрывание валентных 5f-, 6d-, 7s- и 7p-уровней, значительно сложнее. Число полиморфных модификаций от тория к плутонию быстро возрастает, достигая у плутония рекордной цифры 6. На рис. 84 даны характеристики структур актинидов. Торий имеет структуру кубической плотной упаковки, протактиний — тетрагонально деформированную объемноцентрированную структуру с отношением осей $c/a = 0,825$ и координационным числом $k = 10$. Как видно из рисунка, координационный полиэдр протактиния получается путем удаления двух атомов (9 и 11) из координационного полиэдра тория, имеющего форму кубооктаэдра. Высокотемпературные модификации урана, нептуния и плутония имеют структуру объемноцентрированного куба. Низкотемпературная модификация α -урана относится к ромбической системе. В элементарной ячейке содержится 4 атома. Структура изотипна структуре металлического соединения CdAu и представляет собой сильно искаженную гексагональную плотную упаковку. Вследствие искажения координационное число понижается до 4. Связь с координационным полиэдром гексагональной упаковки показана на рис. 84. Конфигурация атомов в α -уране соответствует тригональной бипирамиде, у которой удален один атом. β -уран кристаллизуется в тетрагональной системе. В элементарной ячейке содержится 30 атомов, занимающих 7 различных структурных позиций. Структура изотипна структуре σ -фазы, встречающейся среди соединений переходных металлов (FeCr, FeV и т. д.).

α -нептуний имеет ромбическую ячейку, содержащую 8 атомов, занимающих два структурно различных положения. Конфигурации вокруг атомов нептуния соответствуют тригональной бипирамиде, у которой удален

либо боковой, либо вершинный атом (рис. 84). В первом случае конфигурация такая же, как в α -уране. β -нептуний кристаллизуется в тетрагональной системе. В элементарной ячейке содержится 4 атома, занимающих два структурно различных положения. Координационное число равно 4, как в α -

$\gamma\gamma$ Th	$a_2 = 1,80 \text{ \AA}$	$g\gamma$ Pu	$a_2 = 1,63 \text{ \AA}$	$\gamma\gamma$ U	$a_2 = 1,54^\circ$	$\beta\beta$ Pu	$a_2 = 1,50 \text{ \AA}$	$\beta\beta$ Pu	$a_2 = 1,63 \text{ \AA}$
Люффиц.	f'_c $a = 5,00 \text{ \AA}$ $z = 4$	Тетраг (искаж f'_c) $c/a = 0,825$ $a = \sqrt[3]{3} \text{ \AA}$ $c = 3,24 \text{ \AA}$ $z = 2$	γ -U кубич. $a = 3,48 \text{ \AA}$ $z = 2$	γ -Pu кубич. $a = 3,43 \text{ \AA}$ $z = 2$	β -U тетраг. $c/a = 0,55$	β -Pu тетраг. $a = 4,45 \text{ \AA}$ $c = 4,72 \text{ \AA}$	δ -Pu тетраг. $a = 4,04 \text{ \AA}$ $c = 3,59 \text{ \AA}$ $z = 4$	δ -Pu тетраг. $a = 4,63 \text{ \AA}$ $c = 4,45 \text{ \AA}$ $z = 4$	δ -Pu тетраг. $a = 4,09 \text{ \AA}$ $c = 3,59 \text{ \AA}$ $z = 4$
									
									
									
									

нептунии, но конфигурации другие: тетрагональная пирамида и деформированный тетраэдр.

γ -плутоний имеет ромбическую ячейку, содержащую 8 атомов. Координационное число $k = 10$. Координационный полиэдр получается из полиэдра плотной упаковки путем удаления двух атомов (рис. 84). δ -плутоний

Рис. 84. Структуры актинидов

имеет структуру гранецентрированного куба. Необычность этой модификации заключается в том, что во всей области существования она имеет отрицательный коэффициент термического расширения $\alpha_{cp} = -8,6 \cdot 10^{-6}$ град¹. Это связано, по-видимому, с возбуждением у атомов плутония при нагревании высшего валентного состояния. Атомный радиус высокотемпературной модификации ϵ -плутония, даже с поправкой на изменение координации, меньше атомного радиуса более низкотемпературной модификации δ -плутония. Промежуточная модификация δ' -Ри имеет структуру δ -Ри, сжатую по одному из ребер куба на 6% и аналогичную структуре γ -Мп.

Для америция найдена гексагональная четырехслойная упаковка (2.2), аналогичная структуре празеодима и неодима.

В связи с полиморфизмом, особенно после недавних исследований по низкотемпературному полиморфизму, возникающему под действием пластической деформации (В. И. Хоткевич), большой интерес представляют структуры тонких металлических пленок. Электронографические исследования структуры тонких кристаллических слоев очень часто обнаруживают наряду с обычными рентгенографически устанавливаемыми модификациями также новые структурные типы. Электронографические исследования тонких металлических пленок также показывают возникновение необычных структурных типов. Так, для ряда гранецентрированных кубических металлов уже давно (Кварел, 1937) были найдены структуры типа гексагональной плотной упаковки. Недавно (Агарвал — Госвами, 1957) для молибдена, обычно имеющего кубическую объемноцентрированную структуру, была найдена кубическая гранецентрированная структура. Для урана в тонкой пленке (Чаттерджи, 1958) при комнатной температуре найдена структура β -модификации, нормально существующая в интервале температур от 660 до 760°C.

Вопрос о структуре тонких металлических слоев имеет большое значение для выяснения причины особых свойств этих слоев. Так, например, тонкие пленки Ве, Ви обладают сверхпроводимостью, тогда как в макро состоянии обычные модификации — несверхпроводящие. Галлий в тонкой пленке обладает настолько отличной по сравнению с макрообразцом галлия температурой перехода T_c , что это позволяет предполагать существенное структурное изменение. В тонких пленках Ви и Га, сконденсированных при 4°,2 К, наблюдается изменение параметров решетки (Буккель, 1954).

Атомные радиусы металлов

Структуры большинства металлов являются простыми симметричными структурами, в которых атомы структурно эквивалентны. Это позволяет определить важную структурную характеристику атомов — кристаллохимический атомный радиус, равный половине кратчайшего межатомного расстояния и являющийся мерой прочности связи. Атомный радиус зависит от координационного числа.

Значение атомных радиусов металлов М 12 для координационного числа $k = 12$ и значение поправок на координационное число приведены в табл. 37 (см. стр. 184—185). На рис. 85 приведены кривые, показывающие зависимость атомного радиуса М 12 от числа электронов в валентной оболочке для элементов в различных периодах таблицы Менделеева. С увеличением порядкового номера и числа валентных электронов в начале каждого периода наблюдается значительное уменьшение атомного радиуса, с одновременным возрастанием температур плавления. По мере увеличения степени заполнения валентной оболочки кривые атомных радиусов проходят через минимум, а к концу периода наблюдается возрастание кривых атомного радиуса.

Переход от 2-го к 5-му периоду сопровождается смещением соответствующих кривых параллельно оси ординат, что связано с увеличением размеров атомных остовов. Интересно поведение кривой для 6-го периода. Эта кривая изображена в двух вариантах. Основная кривая $AA_1A_2A_3$ содержит плато, соответствующее редкоземельным элементам. Малый наклон этого плато показывает, что $4f$ -электроны практически не принимают участия в образовании связей. После заполнения $4f$ -оболочки кривая атомных радиусов на-

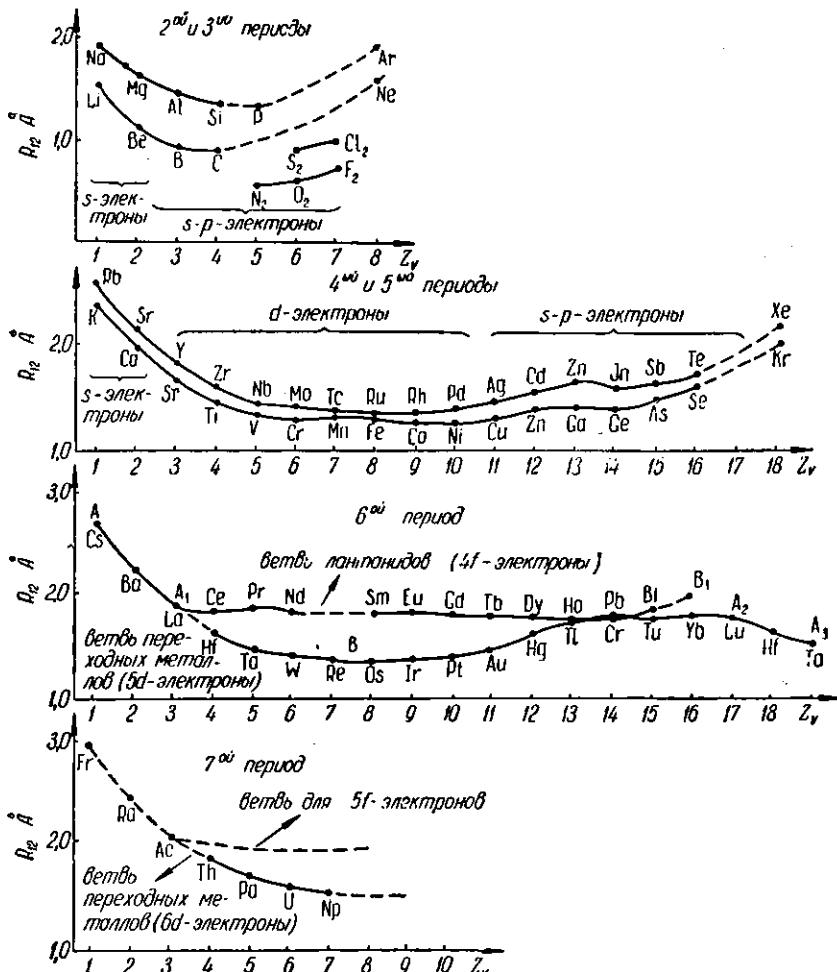


Рис. 85. Кривые атомных радиусов

чинает быстро опускаться (ветвь A_2A_3), что связано с увеличением числа $5d$ -электронов. Если из кривой атомных радиусов исключить редкоземельные элементы, то есть переместить ветвь A_2A_3 на 14 элементов влево, то получим кривую AA_1BB_1 , весьма похожую на кривую 5-го периода. Отличие заключается в более глубоком минимуме кривой 6-го периода, почти накладывающейся в этой части на кривую 5-го периода. Пониженное значение атомных радиусов элементов, следующих за редкими землями, называют лантанидным сжатием. По этой причине параметр элементарной ячейки золота ($a_{25^\circ} = 4,0704 \text{ kX}$) оказывается меньше, чем серебра ($a_{25^\circ} = 4,0779 \text{ kX}$).

Кривая атомных радиусов для элементов 7-го периода известна в своей начальной части. По аналогии с 6-м периодом построим плато, соответствующее $5f$ -электронам. Опытные значения атомных радиусов тяжелых элементов от тория до нептуния хорошо ложатся на нижнюю ветвь, соответствующую переходным металлам с $6d$ -электронами.

Элементы подгрупп В

Элементы, сосредоточенные в правой части таблицы Менделеева, имеют значительно большее разнообразие типов структур. Наряду с координационными структурами здесь встречаются слоистые, цепочечные и островные (молекулярные) структуры. Часть элементов имеет структуры типа плотнейших упаковок с большими или меньшими искажениями. Усложнение структурных закономерностей в этой части таблицы Менделеева обусловлено быстрым изменением характера связи и переходом от металлической ненасыщенной к ковалентной насыщенной связи при перемещении к правому краю таблицы. По структурным данным, элементы В-подгрупп можно разделить на две части: B_1 (преобладающие металлические), B_2 (преобладающие ковалентные). Линия раздела между ними проходит в основном между IIIB и IVB-подгруппами.

Характерные особенности структур элементов B_2 определяются в первую очередь симметрией направленных ковалентных связей, образуемых атомами соответствующих элементов. Эти структуры имеют небольшие координационные числа, определяемые правилом октета

$$k = v = 8 - n, \quad (VI,1)$$

где n — номер подгруппы элемента B_2 . Число 8 здесь равно электронной емкости $s-p$ -ячеек. Кристаллы инертных элементов имеют структуру типа кубической плотной упаковки, что согласуется со сферической симметрией атомов этих элементов. Из формулы (1) для элементов VIII группы следует $k = v = 0$. Поскольку между атомами инертных элементов действуют только силы Ван-дер-Ваальса, то с кристаллохимической точки зрения кристаллы этих элементов следует рассматривать как молекулярные, в которых молекулами являются химически неактивные атомы. Ромбические кристаллы галоидов построены из двухатомных молекул ($k = 1$) и являются типично молекулярными (островными). В кристалле хлора внутримолекулярные расстояния на 65% меньше кратчайших расстояний между атомами соседних молекул. Гантельные молекулы расположены по гранецентрированному закону (рис. 86,а), каждая молекула имеет 12 соседей; упаковка молекул является плотной. Топологически кристаллы галоидов и инертных элементов относятся к одному и тому же типу. Понижение симметрии кристаллов галоидов от кубической к ромбической обусловлено понижением симметрии структурных элементов, связанным с переходом от шара к гантели.

Атомы азота и кислорода проявляют склонность к образованию кратных связей. По этой причине кислород и азот образуют устойчивые двухатомные молекулы с двойными и тройными связями соответственно. Кислород образует также менее устойчивые трехатомные молекулы озона. В твердом состоянии молекулы указанных веществ сохраняются, и соответствующие кристаллы являются молекулярными островными. Атомы углерода также обладают способностью образовывать кратные связи. Ввиду невозможности, по квантовохимическим соображениям, образования четырехкратных связей малоустойчивые молекулы C_2 , существование которых было установлено спектроскопически, неизвестны в твердом состоянии. В твердом состоянии атомы углерода образуют три компланарные кратные связи, что приводит

к возникновению слоистой структуры графита (рис. 86,е). Структурные данные показывают, что в таблице Менделеева имеется небольшая область элементов, включающая углерод, азот и кислород, образующих в твердом состоянии структуры с пониженной координацией $k < v$.

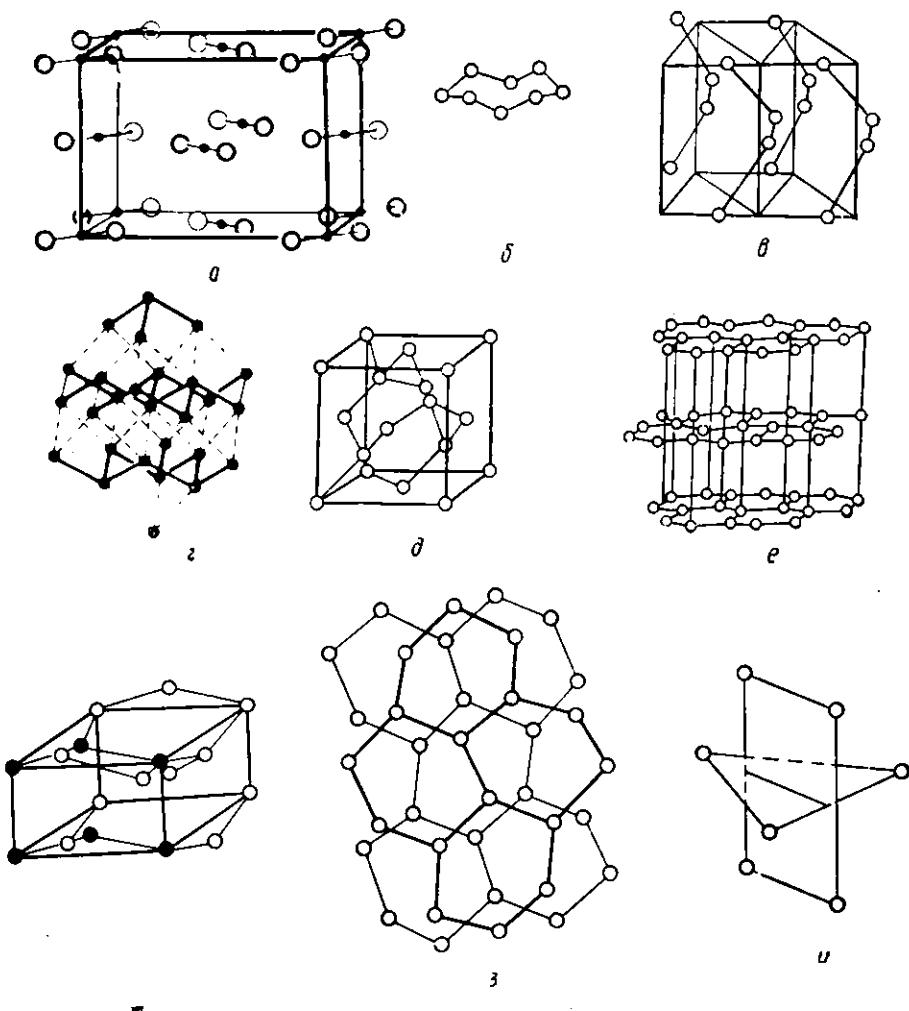


Рис. 86. Структуры: *а* — кристалла Cl_2 , *б* — молекулы S_8 , *в* — теллура, *г* — мышьяка, *д* — алмаза, *е* — графита, *ж* — белого олова, *з* — галлия, *и* — координационный полиэдр галлия

В газообразном состоянии известно существование двухатомных молекул S_2 с двойными связями. Однако в твердом состоянии молекулы S_2 не сохраняются. Для атомов элементов VI B-подгруппы начиная с серы более выгодно образование двух одинарных связей, направленных под углом друг к другу. Это приводит к образованию атомами указанных элементов зигзагообразных цепочек. Цепочки могут быть замкнутыми (молекулы S_8 , рис. 86,б, в ромбической модификации серы и молекулы Se_8 в моноклинных модификациях α - и β -селена) и бесконечными (пластичная модификация серы, гексагональные структуры $\gamma\text{-Se}$ и Te , рис. 86,в). Бесконечные цепочечные структуры обозначаем символом S_{∞} , Se_{∞} , Te_{∞} . Валентные углы

в α -, β - и γ -модификациях селена $\phi \approx 105^\circ$. Валентный угол в структуре $\text{Te}_2\phi = 102^\circ$.

Атомы элементов V группы начиная с фосфора образуют три связи, направленные по ребрам трехгранной пирамиды. Это приводит к образованию тетраэдрической молекулы P_4 и слоистых кристаллов As_{2n} , Sb_{2n} , Bi_{2n} , построенных из сдвоенных атомных слоев (рис. 86,г). В табл. 30 приведены структурные характеристики элементов VB-подгруппы*.

Таблица 30
Структурные характеристики элементов VB-подгруппы

Структурные характеристики	As	Sb	Bi
Валентные углы ϕ Отношение коротких и длинных межатомных расстояний	73 и 97° 0,8	79 и 96° 0,85	80 и 93° 0,9

Атомы элементов IV группы образуют четыре направленные к вершинам тетраэдра связи, что приводит к возникновению трехмерных координационных структур типа алмаза $\text{C}_{3\infty}$, $\text{Si}_{3\infty}$, $\text{Ge}_{3\infty}$, $\alpha\text{-Sn}_{3\infty}$ (рис. 86,д). По мере увеличения порядкового номера атома происходит сближение вакантных энергетических уровней, что благоприятствует возникновению металлической связи. Этот переход можно видеть на примере олова и свинца. Структуру тетрагонального белого олова $\beta\text{-Sn}$ можно рассматривать как сильно искаженную структуру алмаза, в которой координационное число возрастает от 4 до 6. Свинец обладает типично металлической структурой гранецентрированного куба. В VI группе структуры α - и $\beta\text{-Pb}$ (простая кубическая решетка и ромбоэдрическая, слегка искаженная кубическая решетка), имеющие координационное число 6, что значительно больше, чем в цепочечных структурах селена и теллура, также можно рассматривать как структуры, приближающиеся к металлическим.

Промежуточное положение между металлами (элементы подгрупп А) и элементами В, с ковалентным типом связи занимают элементы Bi_1 . За исключением бора и галлия, эти элементы обладают простыми или несколько искаженными металлическими структурами. Элементы подгруппы меди имеют кубическую гранецентрированную структуру. Цинк и кадмий имеют структуру типа гексагональной плотной упаковки, растянутую на 15—18%, благодаря чему координационное число 12 распадается на 6 + 6. Ртуть имеет простую ромбоэдрическую структуру, образующуюся в результате сжатия на 20% вдоль телесной диагонали кубической гранецентрированной структуры. Координационное число в кристалле ртути также распадается на 6 более близких и 6 более далеких соседей.

Большое разнообразие и сложные структуры встречаются у элементов III группы. Алюминий и диморфный таллий имеют типичные структуры металлов. Индий имеет тетрагональную структуру, получающуюся в результате растяжения на 8% кубической гранецентрированной структуры вдоль одного из ребер куба. Поэтому координационное число распадается на 4 + 8. В структуре индия ближайшие соседи образуют плоскую конфигурацию в виде квадрата. У соседних элементов цинка и кадмия ближайшие соседи также образуют плоскую конфигурацию в виде шестиуголь-

* При увеличении порядкового номера валентный угол стремится к значению $\varphi = 90^\circ$, характерному для p^3 -гибридизации. Это можно объяснить уменьшением роли s -составления в связи, из-за упрочнения пары s^2 -электронов (см. стр. 84 и сноску на стр. 118).

ника. Стремление к образованию плоских конфигураций в кристаллах этих элементов связано, по-видимому, с влиянием электронов *d*-подгруппы.

Исследование структуры бора представляет значительные трудности, так как получить бор в чистом виде и в виде отдельных кристалликов очень трудно ввиду большой химической активности и высокой температуры плавления. Для кристаллов бора игольчатой формы установлена тетрагональная структура. В элементарной ячейке содержится 50 атомов. В структуре можно выделить 4 группы по 12 атомов бора, образующих почти правильные икосаэдры, располагающиеся по тетраэдрическому закону $\left(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}; \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}; \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}; \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}\right)$. Два других атома бора располагаются в вершинах и в центре ячейки. В элементарной ячейке кристаллов пластинчатой формы содержится около 200 атомов.

Галлий имеет ромбическую структуру. В элементарной ячейке содержится 8 атомов, расположенных в двух параллельных плоскостях (рис. 86, з). В каждой плоскости атомы образуют сетку из неправильных шестиугольников, в которых одна пара сторон короче других. Из трех соседей один атом является наиболее близким. Можно выделить две пары близких атомов из соседних плоскостей. Общее координационное число равно 7. Координационный полиэдр имеет неправильную форму; его можно представить, как пересечение прямоугольника перпендикулярным к нему треугольником (рис. 86, и).

§ 2. СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Способы размещения атомов в структурах, сложных по составу веществ

В сложных по химическому составу однофазных веществах возможны три способа размещения атомов, которые рассмотрим на примере бинарных веществ: а) замещение (A, A'), б) внедрение (A, B), в) образование новой кристаллической структуры A_nB_m . Вещества, в которых распределение атомов отвечает первым двум случаям и состав фазы является переменным, обычно называют твердыми растворами. В третьем случае говорят об образовании химического соединения, или новой кристаллической фазы, если эта фаза образует твердые растворы $(A, A')_n (B, B')_m$. Фазы переменного состава, не удовлетворяющие закону простых кратных отношений, часто образуются не только в газообразном и жидким, но и в твердом состоянии. Большинство фаз в металлических сплавах, многие соединения переходных металлов с элементами В-подгруппы и др. относятся к фазам переменного состава.

Образование фаз замещения или внедрения обусловлено химической природой взаимодействующих атомов. Для замещения какого-либо атома в структуре другим атомом необходимо сходство химических свойств этих атомов. Вероятность образования твердых растворов замещения наибольшая в случае взаимодействия атомов, принадлежащих к одной и той же подгруппе таблицы Менделеева A, A' или B, B' , а также в случае взаимодействия атомов металлов M и M' из разных подгрупп. Последнее обусловлено известной обезличенностью металлической связи при обобществлении валентных электронов. Эти случаи для бинарных систем можно записать в виде $(A, A'), (B, B')$ и (M, M') .

Для образования структур внедрения необходимо, наоборот, значительное различие свойств взаимодействующих атомов A и B , прежде всего различие в атомных объемах. В самом деле, радиусы свободных объемов между атомами в какой-либо структуре обычно меньше радиусов атомов

этой структуры. Поэтому атомные объемы внедряющихся атомов должны быть меньше объемов атомов основного каркаса структуры. Требование, накладываемое на атомные объемы, является необходимым, но недостаточным, так как внедрение атомов в структуру сопровождается химическим взаимодействием и его нельзя рассматривать чисто геометрически, как заполнение свободных объемов структуры шарами подходящего радиуса. В некоторых комплексных соединениях, обладающих рыхлой структурой, имеются значительные по размерам пустоты, и объемные соображения не являются фактором, лимитирующим возможность внедрения дополнительных атомов или атомных групп (молекул воды, аммиака и др.).

Твердые растворы замещения

Опытные данные показывают, что элементы, принадлежащие к одной и той же подгруппе, склонны к образованию твердых растворов замещения как в случае металлической, так и ковалентной связи. Во многих подобных бинарных системах образуются непрерывные ряды твердых растворов.

Необходимым условием для образования компонентами K и K' непрерывного ряда твердых растворов является одинаковость типа кристаллических структур этих компонентов. Это требование значительно сужает возможности образования подобных растворов между элементами подгрупп В и в особенности подгрупп B_1 . Для элементов подгруппы B_2 с ясно выраженным ковалентным характером связи известны случаи образования непрерывных рядов твердых растворов, указанные в табл. 31.

Таблица 31
Непрерывные ряды твердых растворов элементов подгруппы B_2

Подгруппа	Тип структуры	Система	Подгруппа	Тип структуры	Система
IVB	координационный	Si — Ge	VIB	цепочечный	Se — Te
VB	слоистый	As — Sb, As — Bi Sb — Bi	VIIIB	молекулярный	J — Br *

* Область растворимости исследована до 38 мол. % брома.

Эти случаи относятся соответственно к структурам координационного слоистого и цепочечного типов. Образование широкой области растворимости в молекулярных островных кристаллах имеет место в системе Cl — Br. Из элементов подгруппы В, непрерывные ряды твердых растворов образуются только в подгруппе меди: Cu — Au, Ag — Au. Соответствующие системы являются типично металлическими.

Изменение с концентрацией параметров ячеек твердых растворов

На первом этапе рентгенографического изучения твердых растворов принималось, что параметры элементарной ячейки линейно меняются с концентрацией (правило Вегарда). Последующие измерения показали, что в большинстве случаев линейная зависимость является первым приближением. На рис. 87,а приведены экспериментальные данные для ряда твердых растворов металлов с гранецентрированной структурой, показывающие, что в разложении параметра ячейки по степеням концентрации

$$a = a(c) = a_1 + \Delta_1 a \cdot c + \Delta_2 a \cdot c^2 + \dots$$

необходимо учитывать также квадратичный член. Вторым приближением является параболическая зависимость. Отклонения от прямой (пунктир на рис. 87, а) наблюдаются как в сторону провисания (системы Au — Ag, Pd — Ag, Ni — Cu), так и в сторону превышения параболы над прямой

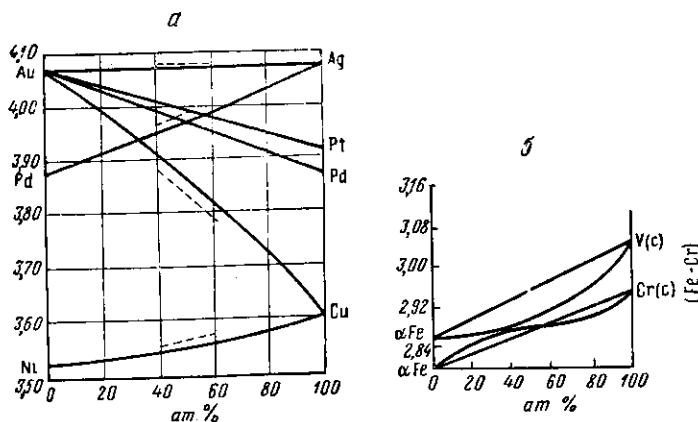


Рис. 87. Зависимость от концентрации периода кубической ячейки твердого раствора: *a* — с гранецентрированной структурой, *b* — с объемноцентрированной структурой

(системы Au — Cu). На рис. 87, б показаны кривые для некоторых твердых растворов переходных металлов с объемноцентрированной структурой. В системе Fe — Cr наблюдается сложная S-образная зависимость параметра от концентрации.

Локальные искажения атомной структуры твердых растворов

Различие размеров атомов компонентов вызывает локальные искажения структуры, существенно влияющие на свойства твердых растворов, в частности приводящие к изменению среднего параметра решетки. Локальные искажения схематически изображены на рис. 88 для случаев, когда атомы растворенного компонента больше или меньше атомов растворителя. Структурные позиции, занятые растворенными атомами, являются центрами наибольших искажений, в которых сосредоточивается основная часть энергии искажений. Степень искажения структуры твердого раствора определяется величиной сред-

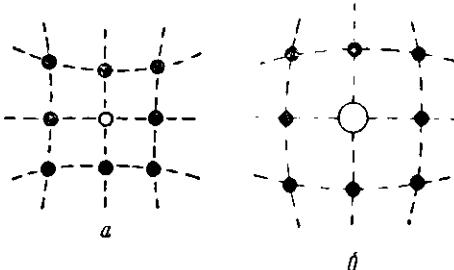


Рис. 88. Местные искажения атомной структуры твердого раствора: *a* — атомы растворителя больше, *b* — меньше атомов растворенного компонента

него квадратичного статического смещения атомов из положений равновесия $u_{\text{ст}}^2$.

Из упругой модели твердого раствора следует

$$u_{\text{ст}}^2 = \gamma c \Delta R^2, \quad (\text{VI},2)$$

где c — концентрация, ΔR — разность атомных радиусов, γ — числовой множитель, равный 7,8 для кубической гранецентрированной решетки

и 7,3 для кубической объемноцентрированной решетки. Формула (2) применима для малых концентраций. Величину статических искажений структуры можно сравнить с динамическими смещениями атомов из положений равновесия u_g^2 , вызываемыми тепловым движением в кристалле. Для одиночного кубического кристалла

$$\bar{u}_g^2 = \frac{3h^2T}{4\pi^2mk\theta^2} \left[\Phi(x) + \frac{x}{4} \right], \quad (\text{VI},3)$$

где k и h — постоянные Больцмана и Планка, m — масса атома, T — абсолютная температура, θ — характеристическая температура кристалла, $x = \frac{\theta}{T} \Phi(x)$ — функция Дебая (гл. XIV, § 1). При достаточно высоких температурах ($x \ll 1$) выражение в квадратных скобках незначительно отличается от единицы.

Характеристическая температура зависит от сил взаимодействия между частицами. В твердом растворе величина динамических смещений, будет меняться как за счет изменения массы атомов, так и за счет изменения сил взаимодействия. Общая величина среднего квадратичного смещения атомов в твердом растворе определяется суммой (2) и (3) $\bar{u}^2 = u_{\text{ст}}^2 + u_g^2$. Она может быть найдена из измерения интенсивности рентгеновского рассеяния. Исследование рассеяния при разных температурах позволяет разделить статические и динамические искажения. На рис. 89 приведены экспериментальные данные о зависимости статических искажений структуры от концентрации для твердых растворов никеля с титаном и хромом, показывающие, что в этих сплавах линейная зависимость соблюдается в довольно широкой области концентраций. При одной и той же концентрации степень искажения структуры в сплавах никеля с титаном больше, чем в сплавах никеля с хро-

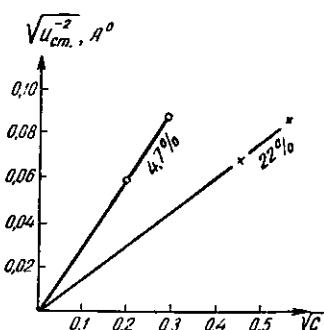


Рис. 89. Зависимость статических искажений от концентрации твердого раствора Ni (○ — с Ti, + — с Cr)

Таблица 32

Статические и тепловые смещения атомов в некоторых твердых растворах

Сплав	$\sqrt{u_{\text{ст}}^2}$, Å	$\sqrt{u_g^2}$, Å		
		295° K	180° K	90° K
Cu ₃ Au	0,08	0,14	—	0,09
CoPt	0,07	0,12	—	0,07
NiAu	0,11	0,16	0,13	—
LiMg	0,11	—	0,25	0,16

мом, поскольку титан больше отличается по атомному радиусу от никеля, чем хром. В табл. 32 приведены данные о статических и динамических смещениях для некоторых твердых растворов, показывающие, что эти смещения сравнимы по величине.

Упорядоченные твердые растворы

В твердых растворах простого рационального состава A_nB_m возможны два способа размещения атомов: статистически упорядоченное и неупорядоченное. В первом случае при полном упорядочении вероятности нахождения атомов разного сорта в различных узлах структуры равны соответственно нулю и единице, во втором случае — пропорциональны концентрациям. В табл. 33 для трех основных типов структур металлов показаны упорядоченные размещения атомов (сверхструктуры), наблюдавшиеся в сплавах металлов при простых рациональных составах.

В табл. 34 дано описание симметрии, связи ячеек сверхструктуры и исходной структуры, кратного изменения объема (о чем можно судить по числу атомов в ячейке) и координационных соотношений.

В кубической объемноцентрированной структуре можно выделить два типа структурных узлов α и β , лежащих в вершинах и центрах ячеек. Для состава АВ при неупорядоченном размещении вероятности встретить атом А или В в любом узле структуры одинаковы и равны $\frac{1}{2}$. Таковы структуры сплавов FeAl, CuZn и др. при повышенных температурах. Во вполне упорядоченном состоянии в узлах α находятся только атомы А, а в узлах β — атомы В. Вероятность нахождения атома А в узле α равна 1, а в узле β — нулю. Такую структуру имеют отожженные сплавы ниже точки превращения. Более сложная сверхструктура образуется при составе A_3B . Нетрудно видеть, что при сложении четырех гранецентрированных кубических структур со смещением их на $\frac{1}{4}$ телесной диагонали образуется объемноцентрированная кубическая структура с вдвое меньшей величиной ребра куба. Условно это можно записать в виде

$$8\Gamma_c' = 4\Gamma_c'' = 4(\alpha + \beta + \gamma + \delta) = 4z_3\beta,$$

где α , β , γ , δ — 4 семейства структурных узлов. Занятие трех из них атомами А, а четвертого атомами В приводит к сверхструктуре, наблюдаваемой в сплаве Fe_3Al . В указанном типе возможно образование сверхструктур тройных сплавов состава A_2BC , что действительно наблюдается для гейсслеровых сплавов (Cu_2MnAl , Cu_2MnSn). Эти сплавы интересны тем, что они образованы из неферромагнитных компонентов и становятся ферромагнитными после отжига, приводящего к возникновению упорядоченной структуры.

На основе кубической гранецентрированной структуры наблюдалось несколько типов сверхструктур. При составе АВ простейшие упорядоченные структуры образуются при послойном чередовании атомов А и В по типу АВАВ... по направлениям осей симметрии. При расположении слоев вдоль четверной оси симметрии получается тетрагональная структура типа $CuAu$, а при расположении слоев вдоль тройной оси симметрии — ромбодрическая структура типа $CuPt$. В обоих случаях упорядочение сопровождается небольшим искажением исходной кубической структуры. Для тетрагональной структуры $CuAu$ искажение измеряется отношением осей ячейки $\frac{c}{a} = 0,93$.

Для ромбодрической структуры возьмем отношение телесной и боковой диагоналей ромбодридра. Для $CuPt$ это отношение равно $c_n/a_n = 1,205$, а для куба $\sqrt{\frac{3}{2}} = 1,225$. Искажение структуры $CuPt$ характеризуется отношением $\frac{1,205}{1,225} = 0,98$. Оно несколько меньше, чем в случае $CuAu$. Чередование слоев вдоль двойной оси симметрии не дает нового типа и приводит к сверхструктуре типа $CuAu$. При составе A_3B упорядоченная структура образуется при

Таблица 33

Типы сверхструктур металлических сплавов

Исходные структуры	Сверхструктуры металлических сплавов		
	AB	A ₃ B	A ₄ B
I Кубическая односвязная решетка	 Tun FeAl - CuZn ○ Fe ● Al	 Tun Fe ₃ Al ○ Fe ● Al	 Tun Ni ₄ Mo ● Ni ○ Mo
II Кубическая плотная упаковка	 Tun CuAu ○ Cu ● Au	 Tun Cu ₃ Au ○ Cu ● Au	 Tun Mg ₃ Cd ○ Mg ● Cd
III Гексагональная плотная упаковка	 Tun Mg ₂ Al ○ Mg ● Al	 Tun Ni ₃ Al ● Ni ○ Al	 Tun Ni ₄ Mo ● Ni ○ Mo

Типы сверхструктур на основе простейших

	Тип	Система	Решетка Бравэ	Параметры ячейки	Число ато- мов (узлов) в ячейке	Пространст- венная группа
Сверхструк- туры	I Кубиче- ская объем- ноцентриро- ванная	кубическая	Γ_c'	a	2	$O_h^6 —$ J_m3m
	FeAl—CuZn	»	Γ_c	$a' \approx a$	$1\alpha + 1\beta$	$O_h^1 —$ P_m3m
	NaTl	»	Γ_c''	$a' \approx 2a$	$8\alpha + 8\beta$	O_h^7 $Fd3m$
	Fe ₃ Al	»	Γ_c^*	$a' \approx 2a$	$12\alpha + 4\beta$	$O_h^5 —$ $Fm3m$
Сверхструк- туры	II Кубиче- ская гране- центриро- ванная	»	Γ_c'''	a	4	То же
	CuAu	тетрагональ- ная	Γ_t	$a' \approx \frac{a}{\sqrt{2}} + \Delta$ $c' \approx a - \Delta'$	$1\alpha + 1\beta$	$D_{4h}^1 —$ $P4/mmm$
	CuPt	ромбоэдри- ческая	Γ_{rh}	$a'_{rh} \approx a\sqrt{2}$ $\alpha_{rh} \approx 60^\circ$	$4\alpha + 4\beta$	$D_{3d}^5 —$ $R\bar{3}m$

* Ферромагнитные сплавы из неферромагнитных компонентов (гейсслеровы сплавы).

** Сверхструктуру CuAu обычно описывают в гранецентрированной ячейке.

Таблица 34

координационных структур металлов

Координаты узлов	Координация		Примеры сверхструктур
	размещение упорядочен- ное	неупорядо- чение	
$(2a) : 000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	8		
$1\alpha : (1a) : 000$ $1\beta : (1b) : \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$\alpha : 8\beta$ $\beta : 8\alpha$	$\left(\frac{\alpha}{\beta}\right) 4\alpha + 4\beta$	FeAl; CuZn β' -AgZn, β_1 -AgCd β_1 -AuCd, γ -CuB ₂
$(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ $8\alpha : (8a) : 000; \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ $8\beta : (8b) : \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$	$\alpha : 4\beta + 4\alpha$ $\beta : 4\alpha + 4\beta$	$\left(\frac{\alpha}{\beta}\right) 8\alpha + 8\beta$	
$(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}) \times$ $4\beta : (4a) : 000$ $4\alpha_1 : (4b) : \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ $8\alpha_2 : (8c) : \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}; \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$	$\alpha_1 : 8\alpha_2$ $\alpha_2 : 4\alpha_1 + 4\beta$ $\beta : 8\alpha_2$	$\left(\frac{\alpha}{\beta}\right) 6\alpha + 2\beta$	Fe ₃ Al; β -Fe ₃ Si β -Cu ₃ Al Cu ₂ MnAl; Cu ₂ MnSn *
$(4a) : (000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$	12		
$1\alpha : (1a) : 000$ $1\beta : (1b) : \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$\alpha : 8\beta + 4\alpha$ $\beta : 8\alpha + 4\beta$	$\left(\frac{\alpha}{\beta}\right) 6\alpha + 6\beta$	CuAu ** MnAu
$1\alpha_1 : (1a) : 000$ $3\alpha_2 : (3e) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ $1\beta_1 : (1b) : \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ $3\beta_2 : (3d) : \frac{1}{2} 00; 0 \frac{1}{2} 0, 00 \frac{1}{2}$	$\alpha_1 : 6\beta_2 + 6\alpha_2$ $\alpha_2 : 6\alpha_1 + 6\beta_1$ $\beta_1 : 6\alpha_2 + 6\beta_2$ $\beta_2 : 6\alpha_1 + 6\beta_1$	то же	CuPt

	Тип	Система	Решетка Бравэ	Параметры ячейки	Число ато- мов (узлов) в ячейке	Пространст- венная группа
Сверхструк- туры	Cu ₃ Au	кубическая	Γ_c	$a' \approx a$	$3\alpha + \beta$	$O_h - Pm\bar{3}m$
	Ni ₄ Mo	тетрагональ- ная	Γ_t'	$a' \approx a \sqrt{\frac{5}{2}}$ $c' \approx a$ $\frac{c'}{a'} = \sqrt{\frac{2}{5}} = 0,633$	$8\alpha + 2\beta$	$C4h - J4/m$
	III. Гексаго- нальная плотная упа- ковка	гексагональ- ная	Γ_h	a, c $\gamma = 120^\circ$ $c/a =$ $= \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,633$	2	D_{6h}^1 $C6/mmc$
Сверхструк- туры	MgCd	ромбиче- ская	Γ_0	$a^1 \approx a$ $b^1 \approx a \sqrt{3}$ $c^1 = c$	$2\alpha + 2\beta$	D_{2h}^5 $Pn\bar{3}m$
	Mg ₃ Cd	гексагональ- ная	Γ_h	$a^1 \approx 2a$ $c' = c$	$6\alpha + 2\beta$	D_{6h}^4 $C6/mmc$

* Структуры имеют тетрагональное искажение.

размещении атомов В в вершинах, атомов А — в центрах граней ячеек. Кубическая симметрия при таком размещении не нарушается. Этот тип упорядочения наблюдался в большом числе сплавов. При составе A₄B возможно упорядоченное размещение, наблюдавшееся в сплавах Ni₄Mo и Ni₄W. Соответствующая сверхструктура обладает тетрагональной ячейкой с отношением осей $c'/a' = \sqrt{\frac{2}{5}}$.

В гексагональной плотной упаковке наблюдалось два типа упорядоченных структур: при составе AB — ромбическая сверхструктура типа MgCd с удвоенной ячейкой, и при составе A₃B — гексагональная сверхструктура

Продолжение таблицы 34

Координаты узлов	Координаты		Примеры сверхструктур
	размещение упорядочен- ное	неупорядочен- ное	
$1\beta : (1a) : 000$ $3\alpha : (3c) : 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} : \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} : \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	$\alpha : 8x + \beta$ $\beta : 12\alpha$	$\left(\frac{\alpha}{\beta}\right) 9x + 3\beta$	$\text{Cu}_3\text{Au}; \text{Cu}_3\text{Pt};$ $\text{Pd}_3\text{Fe}; \text{Ni}_3\text{Mn};$ $\text{Ni}_3\text{Fe}; \text{Ni}_3\text{Pd}$ $\text{Cu}_3\text{Pd}; \text{Au}_3\text{Mn}^*$
$(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}) \times$ $2\beta : (2a) : 000$ $8\alpha : (8h) : \pm (xyo; \bar{y}xo)$ $x = 0,4; y = 0,2$	$\alpha : 9x + 3\beta$ $\beta : 12\alpha$	$\left(\frac{\alpha}{\beta}\right) 9,6x + 2,4\beta$	c/a $\text{Ni}_3\text{Mo}, 0,623$ $\text{Ni}_3\text{W}, 0,620$
$000; \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$		12	\bullet
$2\alpha : (2e) : 0y \frac{1}{4}; 0\bar{y} \frac{3}{4}$ $2\beta : (2f) : \frac{1}{2} y \frac{1}{4}; \frac{1}{2} \bar{y} \frac{3}{4}$	$\alpha : 8\beta + 4\alpha$ $\beta : 8x + 4\beta$	$\left(\frac{\alpha}{\beta}\right) 6x + 6\beta$	MgCd AuCd
$(000; \frac{1}{4} \frac{2}{3} \frac{1}{3}) \times$ $2\beta : (2c) : 000$ $6\alpha (6h) : \frac{1}{2} 00 : 0 \frac{1}{2} 0 : \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	$\alpha : 8x + 4\beta$ $\beta : 12\alpha$	$\left(\frac{\alpha}{\beta}\right) 9x + 3\beta$	$\text{Mg}_3\text{Cd};$ $\text{MgCd}_3;$ $\text{Co}_3\text{Mo};$ Co_3W

типа Mg_3Cd с учетверенной ячейкой по сравнению с ячейкой исходной структуры.

Сравнение координаций для неупорядоченного и упорядоченного размещения (табл. 33) показывает, что в большинстве случаев упорядоченное размещение соответствует повышению доли разнородных атомов в ближайшем окружении. Это имеет место в структурах типа FeAl , Fe_3Al , CuAu , Cu_3Au , Ni_4Mo , MgCd и Mg_3Cd . В этих сплавах причиной возникновения атомной упорядоченности может быть большая прочность связи между разнородными атомами по сравнению со связями между однородными атомами. В CuPt в упорядоченном и неупорядоченном состояниях каждый из атомов

окружен шестью соседями одного типа и шестью соседями другого типа. Различие координаций заключается лишь в компланарном расположении атомов одинакового типа в упорядоченной структуре. Причина возникновения атомной упорядоченности в CuPt иная, чем в указанных выше сплавах.

Интересный тип сверхструктуры «дырок» наблюдается в пирротине. Пирротин представляет собой сульфид железа, близкий по составу к FeS. Благодаря наличию трехвалентных ионов железа обычно имеется некоторый дефицит железа $Fe_{1-x}S$, где $0 < x < 0,20$. При составах $x < 0,08$ пирротин антиферромагнетен, а при составах $x > 0,08$ — ферромагнетен. Наибольший ферромагнетизм достигается при составе $x = 0,14$, что отвечает формуле Fe_7S_8 . Основная структура пирротина — гексагональная, типа NiAs ($a = 3,45$; $c = 5,67\text{ \AA}$; $c/a = 1,63$; в элементарной ячейке содержится 4 атома) (рис. 90). Как показал Берто, в пирротине при комнатной температуре возникает сверхструктура с моноклинной ячейкой $A = 2a\sqrt{3} \approx 11,9$;

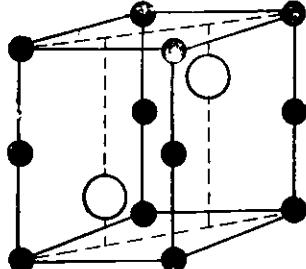


Рис. 90. Ячейка подструктурь

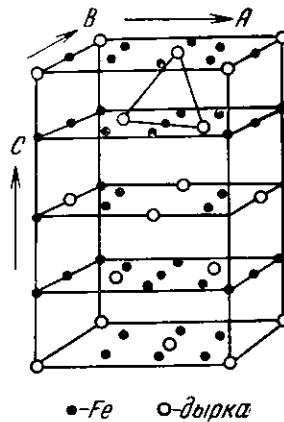


Рис. 91. Сверхструктура вакантных узлов в пирротине Fe_7S_8

$B = 2a \approx 6,865$; $C = 4c \approx 22,72\text{ \AA}$; $\beta = 89^\circ 33'$, содержащая $8Fe_7S_8$. На одну ячейку приходится 8 вакантных узлов (дыр). Эти дыры расположены упорядоченно, как показано на рис. 91. Здесь изображены только нечетные плоскости атомов железа (четные плоскости, не содержащие дыр, а также плоскости атомов серы для упрощения чертежа опущены). Эта сверхструктура соответствует наибольшему взаимному удалению дырок. Наименьшие расстояния между ними $\sim 2a$. Описанная сверхструктура объясняет магнитные свойства пирротина, который является антиферромагнетиком вследствие полной компенсации магнитного момента двух одинаковых подструктур, образуемых атомами железа при идеальном составе FeS. В кристалле состава Fe_7S_8 при возникновении упорядоченного расположения дырок эти подструктуры становятся неодинаковыми и не дают полной компенсации, что приводит к возникновению ферромагнетизма, подобно тому как это имеет место в ферритах.

Твердые растворы внедрения

В системе железо — углерод установлена растворимость углерода в γ -железе, достигающая 8 ат.%. Твердый раствор углерода в γ -железе называется аустенитом. В связи с большим техническим значением этой

фазы в процессах закалки стали строение аустенита изучалось рядом исследователей. В аустените, так же как и γ -железе, атомы железа образуют кубическую гранецентрированную структуру, в октаэдрических пустотах которой статистически размещаются атомы углерода. Это показано недавно нейтронографически для аустенита, легированного марганцем (В. Н. Быков). Для ослабления рассеяния нейtronов атомами железа в аустенит вводился марганец, амплитуда рассеяния которого отрицательна. Размеры атомов углерода превышают размеры октаэдрических пустот. Поэтому «внедрение» атомов углерода в решетку γ -железа сопровождается увеличением параметра и плотности аустенита, а также возникновением локальных статических искажений структуры. При полном замещении октаэдрических пустот атомами другого компонента соответствующая фаза будет иметь состав АВ и упорядоченную структуру типа NaCl . Соединения подобного типа, получившие название фазы внедрения, образуют многие переходные металлы с углеродом, азотом и кислородом (например, TiC , TiN , TiO). Рассматривать эти соединения как фазы внедрения, строго говоря, нельзя, поскольку сами металлы в большинстве случаев не имеют структуры гранецентрированного куба. Фазы внедрения обладают интересными физическими свойствами. Карбиды и нитриды — весьма твердые, тугоплавкие вещества с хорошей электронной проводимостью. Некоторые из них, как например NbC , NbN , ZrN и др., являются сверхпроводниками с высокими температурами перехода в сверхпроводящее состояние. В окислах благодаря значительному различию в электроотрицательностях атомов металла и кислорода связи в значительной мере являются ионными. Выяснение природы фаз внедрения имеет большое значение. Существенную роль в их возникновении играют направленные октаэдрические связи. Образование таких связей атомами углерода, азота и кислорода возможно, поскольку эти атомы имеют валентные p -электроны, облака которых направлены взаимноперпендикулярно. Образование атомами переходных металлов октаэдрических связей также хорошо известно на примере комплексных октаэдрических ионов. Атомный радиус углерода в этих соединениях, как было указано в гл. IV, § 1, соответствует электронодефицитной связи с кратностью меньше единицы.

§ 3. СТРУКТУРЫ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Из обширной области кристаллохимии соединений рассмотрим примеры структур только нескольких групп соединений, представляющих наибольший интерес для теории твердого тела.

Структура сплавов (электронные соединения)

В бинарных сплавах металлов IB-подгруппы Cu , Ag , Au с элементами следующих В-подгрупп по мере увеличения атомной концентрации n_a второго компонента увеличивается число валентных электронов n_e в сплаве. Это приводит к возрастанию концентрации электронного газа, измеряемой отношением n_e/n_a и к изменению внутренней энергии сплава. Изменение электронной концентрации сплава, как было показано вначале эмпирически (Юм-Розери), сопровождается появлением структурно аналогичных фаз, известных под названием «электронных соединений». Рассмотрим структуры типичных электронных соединений на примере системы $\text{Cu} - \text{Zn}$. В этой системе существует 5 фаз: α , β , γ , ϵ и η . На рис. 92 показаны структуры этих фаз. α -Фаза представляет твердый раствор цинка в меди с предельной концентрацией около 38 ат. %. Zn и имеет структуру гранецентрированного куба. β -Фаза, лежащая вблизи состава 50 ат. % Zn , имеет структуру объемно-

центрированного куба. γ -Фаза также является кубической, но обладает более сложной структурой, так как содержит 52 атома в элементарной ячейке (рис. 93). Структура γ -фазы родственна структуре β -фазы. Выделим в структуре β -фазы утроенную по длине ребра элементарную ячейку, со-

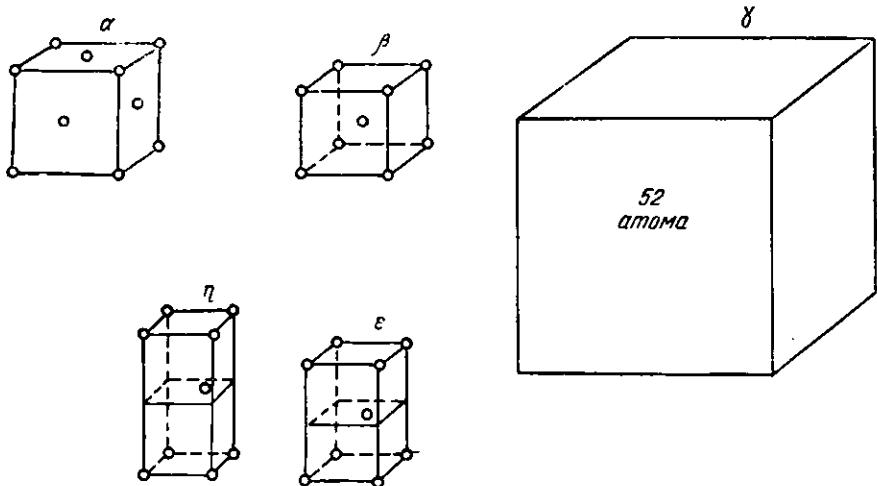


Рис. 92. Ячейки электронных соединений (α -, β -, γ -, ϵ -фазы)

держащую 27 элементарных ячеек и 54 атома. Из этой большой ячейки по закону объемной центрировки (из вершин и центра куба) удалим два атома. Заполнение образующихся пустот происходит за счет сдвигов окружающих атомов. В результате приходим к структуре γ -фазы (рис. 93), которую можно рассматривать как искаженную сверхструктуру β -фазы. Фаза ϵ имеет структуру гексагональной плотной упаковки с отношением осей $c/a = 1,55$. η -Фаза представляет твердый раствор меди в цинке и имеет растянутую гексагональную плотную упаковку с отношением $c/a = 1,85$. Первые 4 фазы образуют группу электронных соединений. Фазы с аналогичными ячейками и структурами были найдены в значительном числе сплавов, как это видно из табл. 35, в которой перечислена часть соединений.

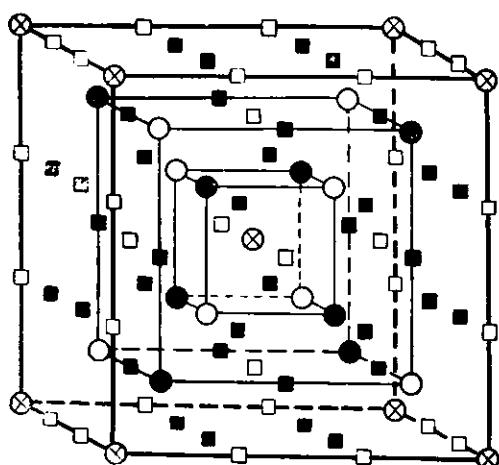


Рис. 93. Структура γ -фазы

соединений. При замене элементов на гомологичные, например $\text{Cu} - \text{Ag} - \text{Au}$ или $\text{Mg} - \text{Zn} - \text{Cd} - \text{Hg}$ и т. д., стехиометрический состав соответствующего соединения не изменяется. Замена второго компонента с повышением валентности, например $\text{Zn} - \text{Al} - \text{Sn} - \text{Sb}$, приводит к закономерному сдвигу сферы существования электронного соединения на диаграмме состояния и значительному изменению стехиометрического состава.

Электронные соединения в большинстве случаев обладают заметной растворимостью. Химические формулы приближенно указывают составы этих

соединений. При замене элементов на гомологичные, например $\text{Cu} - \text{Ag} - \text{Au}$ или $\text{Mg} - \text{Zn} - \text{Cd} - \text{Hg}$ и т. д., стехиометрический состав соответствующего соединения не изменяется. Замена второго компонента с повышением валентности, например $\text{Zn} - \text{Al} - \text{Sn} - \text{Sb}$, приводит к закономерному сдвигу сферы существования электронного соединения на диаграмме состояния и значительному изменению стехиометрического состава.

Таблица 35

Электронные соединения

n_e/n_a	$\frac{3}{2}$		$\frac{21}{13}$	$\frac{7}{4}$
Фаза	β	β'	γ	ϵ
Симметрия	кубическая		кубическая	гексагональная
Тип	$\delta\text{-Mn}$	$\beta\text{-Mn}$	гигантская ячейка	плотная упаковка
Соединения	AgMg AgZn AgCd AuMg AuZn AuCd CuBe CuZn Cu ₃ Al Cu ₃ Ga Cu ₆ Sn CoAl FeAl NiAl	Ag ₂ Al Au ₃ Al Cu ₅ Si CoZn ₈	Ag ₃ Zn ₉ Ag ₃ Cd ₉ Ag ₅ Hg ₃ Au ₅ Zn ₉ Au ₅ Cd ₈ Cu ₅ Zn ₈ Cu ₅ Cd ₉ Cu ₅ Hg ₃ Cu ₉ Al ₄ Cu ₉ Ga ₄ Cu ₉ In ₄ Cu ₃₁ Si ₈ Cu ₂₁ Sn ₈ Co ₃ Zn ₂₁	AgCd ₃ Ag ₃ Sn Ag ₅ Al ₃ Ag ₅ In ₃ Cu ₃ Ge Cu ₄ Si FeZn ₂
				$\text{Cu}_7\text{Zn}_4\text{Al}_9$

Так, в указанном случае β -фазы описываются формулами CuZn , Cu_3Al , Cu_6Sn . Эти соединения имеют одинаковую концентрацию валентных электронов $n_e/n_a \approx 3/2$. При концентрации $n_e/n_a \approx 21/13$ возникают соединения со структурой γ -фазы, также имеющие различные стехиометрические составы (Cu_5Zn_8 , Cu_9Al_4 , $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$). ϵ -Фаза возникает при электронной концентрации $n_e/n_a \approx 7/4$ (AgCd_3 , Ag_5Al_3 , Ag_5Sn).

Стехиометрические формулы электронных соединений, как правило, не соответствуют числу структурных позиций в элементарной ячейке, поэтому имеет место статистическое размещение атомов различного сорта. При электронной концентрации $n_e/n_a = 3/2$ иногда возникает другой структурный тип (β' -фаза), имеющий кубическую решетку с 20 атомами в элементарной ячейке. Структуры β - и β' -фаз отвечают структурам двух модификаций марганца: $\delta\text{-Mn}$ и $\beta\text{-Mn}$. Предел растворимости α -фазы соответствует значению электронной концентрации $n_e/n_a = 1,36$. С повышением валентности второго компонента область растворимости уменьшается (рис. 94).

Электронные соединения образуются также при сплавлении переходных металлов, примыкающих к IB-подгруппе (ферромагнитная триада, Mn, Pd, Rh, Pt) с элементами В-подгрупп. Некоторые соединения этого типа указаны в табл. 35. Правило электронных концентраций для этих соединений соблюдается, если число электронов, отдаваемых атомами переходных металлов в электронный газ, принять равным нулю. Такое отличие переходных металлов от металлов IB-подгруппы связано с наличием у них незаполненных d -ячеек.

Интересные данные были получены при рентгенографическом исследовании строения β -фазы в системе Ni — Al. Эта фаза существует в области от 40 до 55 ат. % алюминия. На рис. 95 показано изменение параметра

Кристаллохимические радиусы (кХ): атомные (металлические

Таблица 37а

Поправка на координационное число k

Li I ⁺ 0,68	Be 2 ⁺ 0,34
K 1,33	K (1,00)
M 1,55	M 1,13

k	Радиус, %	
	ионный	металлический
12	112	100
8	103	98
6	100	96
4	94	88

Поправка на крат (для

Кратность связи
1
2
3

K I ⁺ 1,33	Ca 2 ⁺ 1,04	Sc 3 ⁺ 0,83	Ti 4 ⁺ 0,64 3 ⁺ 0,69 2 ⁺ 0,78	V 5 ⁺ 0,4 4 ⁺ 0,61 3 ⁺ 0,67 2 ⁺ 0,72	Cr 6 ⁺ 0,35 5 ⁺ 0,64 4 ⁺ 0,83	Mn 7 ⁺ (0,46) 6 ⁺ 0,52 5 ⁺ 0,70 4 ⁺ 0,91	Fe 3 ⁺ 0,67 2 ⁺ 0,80	Co 3 ⁺ 0,64 2 ⁺ 0,78
M 2,36	M 1,97	M 1,64	M 1,46	M 1,34	M 1,27	M 1,30	M 1,26	M 1,25
Rb I ⁺ 1,49	Sr 2 ⁺ 1,20	Y 3 ⁺ 0,97	Zr 4 ⁺ 0,82	Nb 5 ⁺ 0,66 4 ⁺ 0,67	Mo 6 ⁺ 0,65 5 ⁺ 0,68	Tc	Ru 4 ⁺ 0,62	Rh 4 ⁺ 0,65 3 ⁺ 0,75
M 2,48	M 2,15	M 1,81	M 1,60	M 1,45	M 1,39	M 1,36	M 1,34	M 1,34
Cs I ⁺ 1,65	Ba 2 ⁺ 1,38	La 4 ⁺ 0,90 3 ⁺ 1,04	Hf 4 ⁺ 0,82	Ta 5 ⁺ (0,66)	W 6 ⁺ 0,65 5 ⁺ 0,68	Re 6 ⁺ 0,52	Os 4 ⁺ 0,65	Sr 4 ⁺ 0,65
M 2,68	M 2,21	M 1,87	M 1,59	M 1,46	M 1,40	M 1,37	M 1,35	M 1,35
Fr	Ra 2 ⁺ 1,44	Ac 3 ⁺ 1,11	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A	VIII A
I A	II A	III A						

Лан

Ce 4 ⁺ 0,88 3 ⁺ 1,02 M 1,83	Pr 3 ⁺ 1,00 M 1,82	Nd 3 ⁺ 0,99 M 1,82	Pm 3 ⁺ (0,98) M	Sm 3 ⁺ 0,97 M 1,81
--	-------------------------------------	-------------------------------------	----------------------------------	-------------------------------------

Акти

Th 4 ⁺ 0,95 3 ⁺ 1,08 M 1,80	Pa 4 ⁺ 0,91 3 ⁺ 1,06 M 1,62	U 4 ⁺ 0,89 3 ⁺ 1,04 M 1,53	Np 4 ⁺ 0,88 3 ⁺ 1,02 M 1,50	Pu 4 ⁺ 0,88 3 ⁺ 1,01 M
--	--	---	--	---

Т а б л и ц а 37

M_{12} или ковалентные K_1) ионные J_6 и ван-дер-ваальсовские V

Таблица 37б

ность ковалентной связи
C, N, O, S)

Длина связи, %

			H I- 1,36 K I+ 0,00	He V ₁₂ 1,22	
B 3+ (0,20) K 0,83 M 0,89	C K 0,77	N 5+ 0,15 3+	O K 0,73	F K 0,71	
		3- 1,48	2- 1,36	I- 1,33	
Al 3+ 0,57 K 1,26 M 1,43	Si 4+ 0,39 K 1,17	P 5+ 0,35 3+	S 6+ (0,29) K 1,04	Cl 7+ (0,26) K 0,99	
		3- 1,86	2- 1,82	I- 1,81	
Ga 3+ 0,62 K 1,27	Ge 4+ 0,44 2+ 0,65 K 1,22	As 5+ (0,47) 3+ 0,69 K 1,21	Se 6+ 0,35 4+ 0,61 K 1,17	Br 7+ (0,39) K 1,14	Kr V ₁₂ 1,98
M 1,39		3- 1,91	2- 1,93	I- 1,96	
In 3+ 0,92 K 1,44	Sn 4+ 0,67 2+ 1,02 K 1,40 M 1,66	Sb 5+ 0,62 3+ 0,90 K 1,41 M 1,58	Te 6+ (0,56) 4+ 0,89 K 1,37 M 1,61 3- 2,08	J 7+ (0,50) K 1,33 K 1,33	X V ₁₂ 2,18
Tl 3+ 1,05 I+ 1,49	Pb 4+ 0,76 2+ 1,26	Bi 5+ (0,74) 3+ 1,20	Po	At	Rn
M 1,71	M 1,75	K M 1,82 3- 2,13			

VIII A I B II B III B IV B V B VI B VII B VIII B

ТАНДЫ

Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu
3+ 0,97 M 2,02	3+ 0,94 M 1,79	3+ 0,89 M 1,77	3+ 0,88 M 1,77	3+ 0,86 M 1,76	3+ 0,85 M 1,75	3+ 0,85 M 1,74	3+ 0,81 M 1,93	3+ 0,80 M 1,74

四三

Am							
4+ 0,85							
3+ 1,00							
M							

ячейки (кривая α). Вначале, по мере увеличения концентрации алюминия и замещения атомов никеля, параметр ячейки растет, так как атомный радиус алюминия больше, чем никеля, а плотность постепенно уменьшается (кривая β). После достижения 50-процентной концентрации увеличение содержания алюминия приводит к уменьшению параметра ячейки и более крутым падению плотности (подобным же образом ведет себя и фаза β -CoAl). Анализ необычного поведения β -NiAl показал, что в области, богатой алюминием, увеличение содержания последнего происходит не путем замещения атомов никеля, а путем удаления части атомов никеля с сохранением вакантных мест в структуре («раствор вычитания»). Число атомов алюминия в ячейке остается постоянным и равным единице, а число атомов никеля постепенно уменьшается от единицы до 0,83 (Е. С. Макаров). Общее

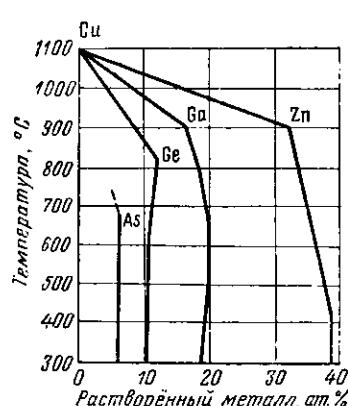


Рис. 94. Область растворимости α -фазы в зависимости от валентности второго компонента

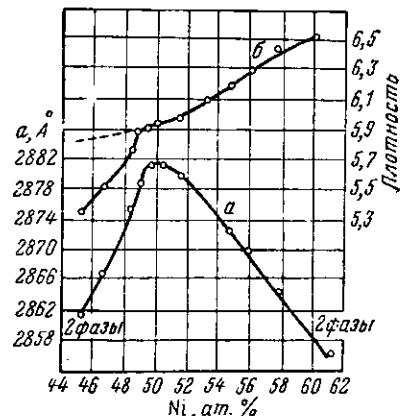


Рис. 95. Период и плотность β -фазы Ni-Al в зависимости от концентрации

число атомов в элементарной ячейке β -фазы NiAl уменьшается. Данная фаза относится к числу фаз с переменным числом атомов в ячейке. В твердом растворе вычитания электронная концентрация возрастает медленнее, чем в твердом растворе замещения, что приводит к расширению области существования фазы.

Алмазоподобные соединения

Рассмотрим бинарные соединения, образованные из элементов В-подгрупп, симметрично расположенных относительно IVB-подгруппы, то есть из элементов $B_1 = B^{IV-q}$ и $B_2 = B^{IV+q}$, где $q = 0,1, 2$. Соответствующие соединения обладают простой стехиометрией и структурой. Стехиометрия описывается формулой $B^{IV-q}B^{IV+q}$, определяемой тем, что общее число валентных электронов, приходящихся на два атома компонентов $(4-q) + (4+q) = 8$, заполняет все валентные $s-p$ -уровни. При небольшой разнице электроотрицательностей компонентов (q мало) структура соединения определяется тетраэдрической sp^3 -гибридизацией, характерной для структур элементов IVB-подгруппы.

Простейшими структурами с тетраэдрическими связями являются структуры двух модификаций цинковой обманки: кубического сфалерита (α -ZnS) и гексагонального вюрцита (β -ZnS) (рис. 96). Эти структуры описываются соответственно числовыми символами $(\infty.0)$ и (1.1) . Структура сфалерита

переходит в структуру типа алмаза, если оба компонента одинаковы. Для $q = 0$ известно одно соединение SiC (карбид кремния). Карбид кремния образует ряд модификаций и политипных форм, структуры которых построены на тетраэдрических связях, но имеют более высокую слойность. Наиболее распространены гексагональные модификации: шести- и четырехслойная с числовыми символами (3·3) и (2·2). Встречаются также ромбоэдрические кристаллы 15-слойные с числовым символом (2·3)2 и более сложные. В отдельных случаях были найдены кристаллы с весьма высокой слойностью в сотни атомных слоев (сверхпериодичность), что нашло свое объяснение в спиральном росте кристаллов. При возрастании различия электроотрица-

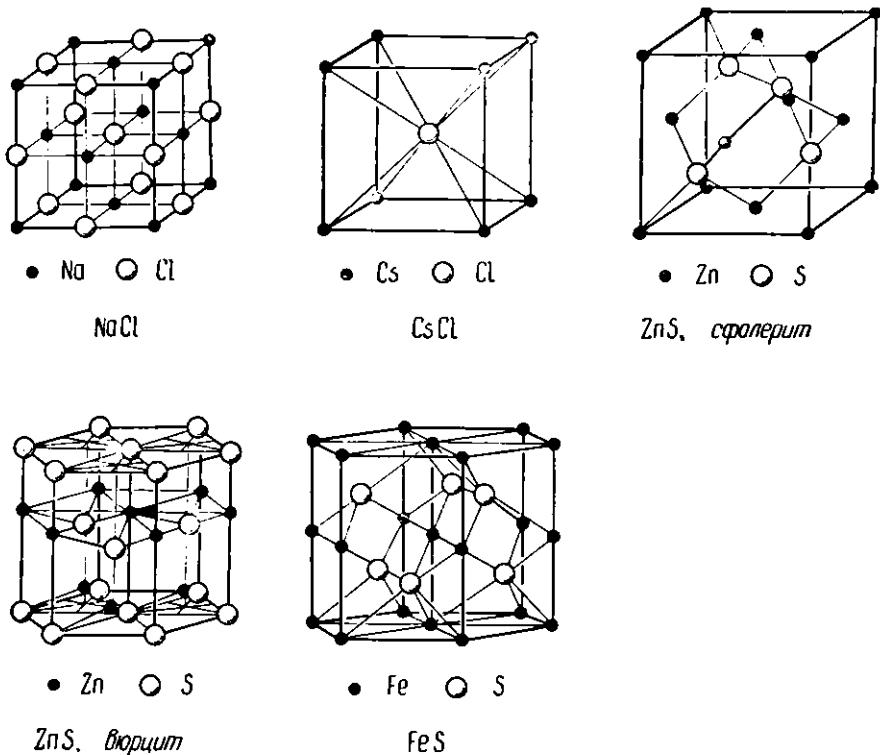


Рис. 96. Структура ионных кристаллов состава AB

тельностей компонент ($q \rightarrow 3$) связи в основном становятся ионными и наблюдается появление структуры ионного типа. Последовательность морфотропных превращений для рассматриваемых соединений в зависимости от разницы электроотрицательностей изображается следующей схемой.

Тип структуры:

графит — BN	
алмаз — $\alpha\text{-ZnS}$ — $\beta\text{-ZnS}$ — NaCl	
сфалерит вюрцит галит	

$0 \rightarrow q$ (разница электроотрицательностей компонентов соединений).

Для соединений, образуемых элементами второго периода — BN, BeO (тип вюрциита) и LiF (тип галита) — отметим следующую особенность. Нитрид бора имеет слоистую структуру, построенную из плоских гексагональных атомных сеток на основе sp^2 -гибридизации, подобных сеткам в структуре

графита. Тригональная гибридизация, наблюдаемая в нитриде бора, характерна как для атомов бора, так и азота в ряде соединений последнего. Атомы бора и азота способны также образовывать тетраэдрические связи на основе sp^3 -гибридизации, на что указывает существование тетраэдрических комплексных ионов BF_4^- и NH_4^+ , установленных, например, в KBF_4 и NH_4F . Это позволяет предполагать существование другой модификации нитрида бора с алмазоподобной структурой. Недавно удалось синтезировать кристаллы кубической модификации нитрида бора (боразон), по свойствам близкие к алмазу.

Структуры простейших соединений AB и AB_2

В соединениях состава AB (рис. 96) координационное число k для атомов обоих компонентов одинаково. В кубической структуре типа CsCl оно равно 8. Координационный полиздр — куб — один и тот же для обоих типов атомов. Структуры ряда неорганических соединений можно рассматривать как плотные упаковки, образованные наиболее крупными по объему частицами (по большей части это будут анионы), пустоты между которыми заполнены катионами по закону, характерному для данного типа структуры. Так, в структуре NaCl ионы хлора образуют кубическую плотную упаковку, все октаэдрические пустоты которой заняты ионами натрия. Координационный полиздр — октаэдр одинаков для обоих типов ионов.

Гексагональная структура сульфида железа (арсенида никеля) родственна структуре NaCl . Различие заключается в том, что атомы серы образуют гексагональную плотную упаковку, в октаэдрических пустотах которой размещаются атомы железа. Координационное число в этой структуре также равно 6, однако координационные полизэры для разных типов атомов различны. Атомы железа размещаются в центрах октаэдров, тогда как атомы серы находятся в центрах тригональных призм (рис. 90).

Структуры двух полиморфных модификаций сульфида цинка: кубического сфалерита ($\alpha\text{-ZnS}$) и гексагонального вюрцита ($\beta\text{-ZnS}$) построены по аналогичному принципу. Атомы серы в этих структурах образуют кубическую и гексагональную плотные упаковки, тогда как атомы цинка занимают половину имеющихся в плотной упаковке тетраэдрических пустот. Координационные полизэры в обеих структурах для обоих типов атомов одинаковы и представляют собой тетраэдры. В структуре нитрида бора координационное число равно 3; координационные полизэры для обоих атомов одинаковы и в соответствии со слоистым характером структуры представляют равносторонние треугольники.

На рис. 97 изображены структуры некоторых соединений состава AB_2 . В этих соединениях координационные числа для обоих типов атомов относятся как 2:1 (если ближайшими соседями являются различные атомы).

В кубической структуре флюорита CaF_2 ионы кальция образуют кубическую плотную упаковку, все тетраэдрические пустоты которой заняты ионами фтора. Координационный полиздр для атомов кальция — куб, а для атомов фтора — тетраэдр. В гексагональной структуре молибденита MoS_2 (рис. 270, δ) атомы молибдена образуют гексагональную плотную упаковку, тетраэдрические пустоты которой заняты атомами серы. Атомы молибдена находятся в центрах тригональных призм, образованных атомами серы. Атомы серы находятся внутри тригональных призм, образованных атомами молибдена и серы и смешены в сторону трех ближайших атомов молибдена.

В гексагональной структуре CdJ_2 (рис. 270, δ) атомы йода образуют гексагональную плотную упаковку, половина октаэдрических пустот которой занята атомами кадмия. Атомы кадмия находятся в центрах октаэдров, а атомы

йода — внутри октаэдров, образованных атомами кадмия и йода, и смещены к трем ближайшим атомам кадмия. В тетрагональной структуре двуокиси титана рутиле (рис. 97) атомы титана образуют объемноцентрированную структуру и октаэдрически окружены атомами кислорода. Атомы кислорода находятся в центрах равнобедренных треугольников, образованных атомами титана.

В кубической структуре пирита FeS_2 атомы железа образуют гранецентрированную структуру, октаэдрические пустоты которой заняты парами атомов серы. Атомы серы находятся внутри тетраэдров, три вершины каждого из них заняты атомами железа, а четвертая вершина — атомом серы. Атомы железа октаэдрически окружены шестью атомами серы. В кубической структуре куприта Cu_2O атомы меди образуют кубическую гранецентрированную структуру, $\frac{1}{4}$ тетраэдрических пустот которой занята атомами кислорода. Атомы кислорода образуют 4 тетраэдрических связи, а атомы меди — две линейные связи. Координационные числа этих атомов

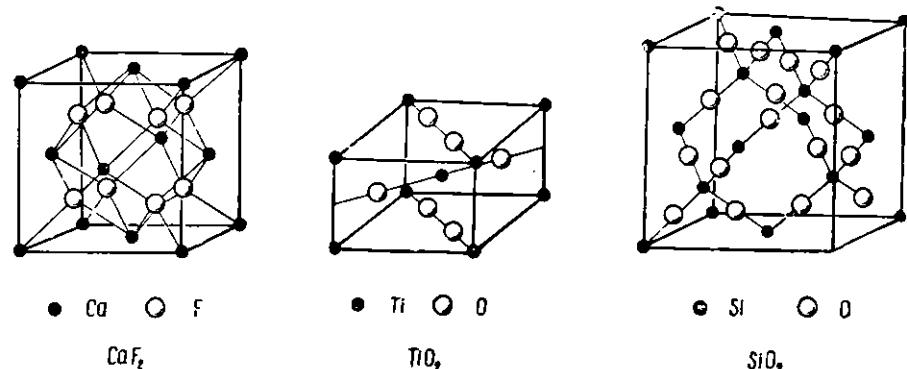


Рис. 97. Структура ионных кристаллов состава AB_2

соответственно 4 и 2. Такие же координационные соотношения имеют место в различных модификациях двуокиси кремния, построенных на основе сочленения кремнекислородных тетраэдров. Атомы кремния образуют 4 тетраэдрических связи, а атомы кислорода — две уголковые связи. Наиболее симметричную структуру имеет кубический кристобалит, в котором атомы кремния, взятые в отдельности, образуют структуру типа алмаза (рис. 97).

В заключение рассмотрим структуру твердой углекислоты. Это структура молекулярного типа. Линейные трехатомные молекулы CO_2 расположены в вершинах и центрах граней кубической ячейки (решетка Браве — примитивная). Координационные числа равны соответственно 2 и 1. Нетрудно усмотреть топологическое сходство структур углекислоты и пирита. Если в кристалле углекислоты, не меняя ориентировки и положения центров молекул и размеров ячейки, увеличивать длину молекул, то придем к структуре типа пирита с парами сближенных атомов кислорода. Несмотря на топологическое сходство, структуры углекислоты и пирита кристаллохимически принципиально отличны. Структура углекислоты молекулярно-островная, а структура пирита координационная. Различие типов структур этих веществ проявляется в различии их свойств.

Ионные соединения

При значительном различии электроотрицательностей компонентов соединений связи между атомами становятся гетерополярными и в предельном случае — ионными. Вследствие перераспределения плотности валентных

электронов, атомы превращаются в ионы, в результате взаимодействия которых межатомные расстояния становятся отличными от сумм атомных радиусов $d_{AB} \neq r_A + r_B$ и равными суммам ионных радиусов $d_{A^{+}B^{-}} = (r_{A^{+}}) + (r_{B^{-}})$. Для определения ионных радиусов нужно знать значение ионного радиуса хотя бы для одного из компонентов или отношение ионных радиусов. Это отношение можно определить из молярных ионных рефракций, пропорциональных объемам ионов, или с помощью формулы для радиусов электронных атомных орбит $R = \frac{C_n}{Z-s}$. Здесь C_n — постоянная, определяемая значением главного квантового числа для электронов внешней оболочки иона, Z — заряд ядра, s — экранирующая постоянная, которую можно найти из рентгеновских термов или из молярных рефракций. Значение радиусов некоторых анионов определяется также из размеров элементарных ячеек в тех случаях, когда можно предполагать наличие непосредственных анионных контактов. Рассмотрим группу изоморфных веществ со структурой типа NaCl (табл. 36).

Таблица 36

Межатомные расстояния в изоморфных соединениях
со структурой типа NaCl

X	Mg — X	Mn — X	Ca — X
O	2,10	2,24	2,38
S	2,69	2,61	2,84
Se	2,73	2,73	2,96

Межатомные расстояния равны половине длины ребра элементарной ячейки. С увеличением порядкового номера аниона O—S—Se размеры элементарной ячейки растут вследствие увеличения радиуса аниона. При замене Mg на Mn размеры ячеек окислов заметно возрастают, что можно объяснить увеличением радиуса иона Mn по сравнению с ионом Mg. Однако в сульфидах различие размеров ячеек очень мало, а в селенидах эти размеры практически одинаковы. Благодаря большому радиусу селена, размеры октаэдрических пустот в плотной упаковке, образованной ионами селена, достаточны для свободного размещения ионов магния и марганца. Полагая наличие в структурах селенидов анионных контактов, находим радиус двухвалентного иона селена $Se^{2-} = \frac{2,73}{\sqrt{2}} = 1,93kX$.

Из структуры CaSe определяем радиус $Ca^{+2} = 1,03kX$, а из структур CaO и CaS — радиус $O^{2-} = 1,35 kX$ и $S^{2-} = 1,81 kX$. Знание радиуса иона кислорода имеет важное значение в кристаллохимии ионных соединений. Из анионных контактов в силикатах Бреггом было найдено значение $1,35 kX$, совпадающее с вышеприведенным. Разделение межатомных расстояний с помощью молярных рефракций дало меньшее значение — $1,32 kX$, а разделение с помощью формулы радиусов электронных орбит дало большее значение $1,40 kX$. Отсюда видно, что погрешность в определении абсолютных величин ионных радиусов достигает $\pm 3\%$. Однако наибольший интерес представляют суммы ионных радиусов, а не значения отдельных радиусов. Таблицы эмпирических ионных радиусов позволяют находить межатомные расстояния в ионных кристаллах с точностью до $1-2\%$. В таблице Гольдшмидта в основу положено значение радиуса кислорода $1,32 kX$, в таблице Пауллинга — значение $1,40 kX$, а в недавно составленной таблице Г. Б. Бокия и Н. В. Белова среднее значение $1,36 kX$. Таблица 37 представляет сводку данных о кристаллохимических радиусах для основных типов химиче-

ской связи: металлической, ковалентной и ионной (по Г. Б. Бокио и Н. В. Белову), а также для межмолекулярного и ван-дер-ваальсовского взаимодействия.

Значения металлических и ионных радиусов указаны соответственно для координационных чисел 12 и 6. Ковалентные радиусы даны для одинарных связей. В таблицах 37а и 37б указаны поправки на координационное число для металлической и ионной связи и на кратность ковалентной связи.

В рассмотренных выше структурах бинарных соединений координационные числа изменялись в широких пределах. Координационные полиэдры соответственно представляли собой различного типа многогранники: куб, октаэдр, тетраэдр и т. д. При одной и той же стехиометрии тип структуры может быть существенно различным и во многом определяется типом координационных полиэдров. Выбор координационных полиэдров для структур с преобладающими ковалентными связями определяется направленностью связей, а для структур с преобладающими ионными связями — соотношением ионных радиусов катионов и анионов (см. табл. 20.)

Таблица 38

Отношения ионных радиусов, тип структуры, коэффициенты компактности и сжимаемости для хлоридов щелочных металлов

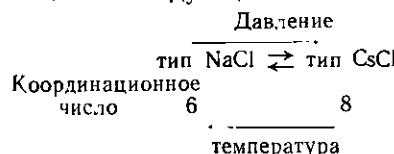
Соединение	r_K/r_A	Тип структуры	Коэффициент компактности, %	Коэффициент сжимаемости, $10^6 \text{ см}^3/\text{кг}$
LiCl	0,38	тип NaCl	78,7	3,50
NaCl	0,54	»	65,7	4,18
KCl	0,73	»	56,0	5,65
RbCl	0,82	»	50,2	7,40
CsCl	0,92	тип CsCl	68,4	5,90

Для кристаллов с преобладающей ионной связью предельные отношения ионных радиусов с известной точностью позволяют определить тип координации. Для соединений щелочных металлов с хлором соответствующие данные приведены в табл. 38.

Большинство этих соединений изоморфно и имеет структуру типа NaCl с октаэдрической конфигурацией. С увеличением радиуса катиона отношение r_K/r_A увеличивается и становится больше 0,73, что соответствует начальному пределу устойчивости кубической координации. Если структура с кубической координацией имеет меньшую энергию связи, чем октаэдрическая структура, то должно иметь место изменение типа структуры (морфотропное превращение). Такое превращение действительно наблюдается для кристалла CsCl. В случае RbCl соотношение ионных радиусов 0,82, определяемое с точностью до нескольких процентов, лежит выше границы морфотропного перехода, однако кристалл сохраняет структуру с октаэдрической конфигурацией. Под влиянием давления RbCl, так же как RbBr и RbJ, испытывает полиморфное превращение. Как показало рентгеновское исследование, при давлениях выше 5000 атм хлористый рубидий имеет структуру типа CsCl. Причиной указанного полиморфного превращения является зависимость плотности упаковки ионов в структуре от отношения ионных радиусов и координационного числа. Как показывают данные табл. 38, коэффициент компактности, равный отношению объема ионов ко всему объему кристалла, значительно убывает с увеличением r_K/r_A . Повышение координационного числа от 6 до 8, как показывают данные для RbCl и CsCl, сопровождается значительным увеличением компактности и уменьшением сжимаемости. Полиморфные превращения галогенидов рубидия, вызываемые

повышением давления, сопровождаются значительным уменьшением объема порядка 15%. Если учесть связанное с увеличением координационного числа от 6 до 8 увеличение ионных радиусов приблизительно на 3%, то суммарный эффект сжатия структуры при полиморфном превращении будет еще больше.

В кристалле CsCl полиморфное превращение вызывается изменением температуры. Низкотемпературная модификация хлорида цезия имеет структуру типа NaCl. Общая картина полиморфных превращений, вызываемых изменением основных термодинамических параметров, для рассматриваемых соединений описывается следующей схемой:



К соединениям со значительным весом ионной связи относятся также соединения металлов с наиболее электроотрицательными элементами — фтором и кислородом. В этих соединениях отношение r_K/r_A также позволяет установить примерное положение границ морфотропных переходов. В табл. 39 приведены соответствующие данные для ряда фторидов и окислов металлов состава $M\bar{E}_2$.

Таблица 39

Отношения ионных радиусов и типы структур для фторидов и окислов металлов состава $M\bar{E}_2$

Соединение	r_K/r_A	Соединение	r_K/r_A	Соединение	r_K/r_A	Соединение	r_K/r_A
Тип рутила				Тип флюорита			
MgF_2	0,59	MnO_2	0,39	CdF_2	0,77	ZrO_2	0,66
NiF_2	0,59	RuO_2	0,49	CaF_2	0,80	PrO_2	0,76
FeF_2	0,62	MoO_2	0,52	HgF_2	0,84	CeO_2	0,77
ZnF_2	0,62	PbO_2	0,64	PbF_2	0,99	UO_2	0,80
MnF_2	0,68	TeO_3	0,67	BaF_2	1,08	ThO_3	0,84

Все соединения, для которых отношение $r_K/r_A < 0,73$, имеют структуру типа рутила, а соединения, для которых $r_K/r_A > 0,73$, имеют структуру флюорита. Структура окиси циркония, лежащей вблизи границы превращения, имеет не ту координацию, которая следует из величины отношения r_K/r_A . Подобные отступления могут быть связаны с влиянием взаимной поляризации ионов, приводящей к нарушению сферической формы ионов. Отметим, что окись циркония имеет кубическую структуру флюорита при высоких температурах. Низкотемпературная моноклинная модификация ZrO_2 имеет искаженную структуру флюорита.

Анализ кристаллохимических данных показывает, что строение кристаллов определяется числом, формой, величиной, поляризационными свойствами составляющих его атомов, ионов или их групп и условиями образования. Это положение, в несколько иной форме сформулированное Гольдшмидтом, составляет содержание основного закона кристаллохимии.

Задачи

1. Зная длину ребра элементарного куба, найти атомный радиус металла а) с гранецентрированной и б) с объемноцентрированной структурой.
2. Вывести формулу для вычисления плотности кристалла, если известны его состав и структура. Провести расчеты для вольфрама, меди и магния.

ГЛАВА VII

ЭНЕРГИЯ СЦЕПЛЕНИЯ

§ 1. ЭНЕРГИЯ СЦЕПЛЕНИЯ МОЛЕКУЛ И КРИСТАЛЛОВ

Энергия сцепления и внутренняя энергия

Силы взаимодействия между частицами приводят к образованию молекул и кристаллов. Некоторые свойства молекул и кристаллов определяются в первую очередь величиной сил взаимодействия и энергией связи. Так, например, частоты колебаний и теплоты диссоциаций молекул тем больше, чем больше силы связи. В кристаллах увеличение энергии связи обычно сопровождается возрастанием твердости, прочности и температуры плавления. Энергия связи увеличивается с увеличением числа частиц системы. Энергию связи, отнесенную к молю вещества, назовем энергией сцепления.

Энергия сцепления равна разности потенциальных энергий системы в начальном и конечном состояниях

$$U = U_1 - U_2. \quad (\text{VII},1)$$

Конечное состояние отвечает равновесному расположению частиц системы при абсолютном нуле температуры. Начальное состояние отвечает достаточно большому удалению частиц друг от друга, когда энергией взаимодействия между ними можно пренебречь. Полагая $U_1 = 0$, получаем из (1)

$$U = -U_2. \quad (\text{VII},2)$$

Энергия сцепления двухатомных гомополярных молекул равна энергии диссоциации D_0 , отнесенной к 0°К. К теплотам диссоциации D , измеренным при некоторой температуре T , должна быть добавлена внутренняя энергия E , связанная с нагреванием системы. При термической диссоциации сложных молекул разрыв молекулы происходит по наиболее слабой связи. Энергия диссоциации равна энергии этой связи. В результате диссоциации молекула распадается на два осколка, имеющие более или менее сложную структуру. При сравнении энергий сцепления с опытными термохимическими, спектроскопическими и другими данными следует уточнить, что представляет собой начальное состояние и что такое «частицы» системы.

В молекулярных и гомополярных кристаллах частицами являются молекулы и атомы. За начальное состояние принимается состояние молекулярного или атомарного пара. Энергия сцепления в этих случаях равна теплоте сублимации L_0 , отнесенной к 0°К

$$U = L_0. \quad (\text{VII},3)$$

В ионных кристаллах при вычислении энергии сцепления за начальное состояние берут гипотетическое состояние разреженного ионизированного газа, содержащего обособленные положительные и отрицательные ионы.

Для сравнения с опытом берут теплоты образования соответствующих соединений. В термохимии теплоты образования Q относят к случаю получения соединений из компонентов, взятых в стандартных состояниях при нормальной температуре и давлении. Например, компонентами термохимической реакции образования хлористого натрия являются металлический натрий и газообразный молекулярный хлор



Энергия сцепления ионных кристаллов $U \neq Q$, но может быть найдена из Q (§ 3).

Энергия сцепления двухатомной молекулы

В дальнейшем будем рассматривать системы, образованные частицами, между которыми действуют центральные силы. Потенциальная энергия взаимодействия частиц в этом случае зависит только от расстояния между ними $u = u(r)$. Представим потенциальную энергию в виде суммы потенциалов притяжения и отталкивания

$$u(r) = u(r)_{\text{пр}} + u(r)_{\text{от}}. \quad (\text{VII},5)$$

В целях дальнейшего упрощения положим, что оба эти потенциала можно

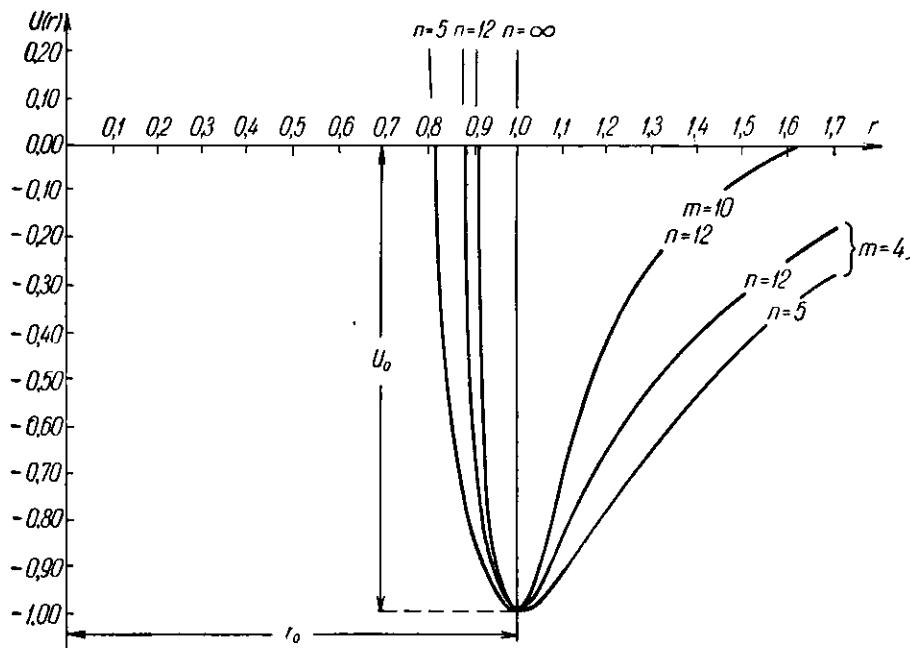


Рис. 98. Кривые потенциальной энергии для разных значений m и n

представить в виде степенных функций расстояния вида r^{-p} с разными значениями показателя

$$u(r) = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n} (a, b > 0), \quad (\text{VII},6)$$

где постоянные a и b положительны. Чтобы функция имела минимум, необходимо принять, что степень потенциала отталкивания выше степени по-

тенциала притяжения $n > m$. В случае ван-дер-вальсовского взаимодействия можно принять $m = 6$; в случае ионного взаимодействия $m = 1$. На рис. 98 показаны кривые $u(r)$ для нескольких значений m и n . Падение потенциальной кривой сужается, а ее 'стенки становятся более крутыми с увеличением значений m и n . Значению $n = \infty$ отвечают абсолютно несжимаемые частицы. Потенциал отталкивания в этом случае изображается вертикальной прямой, проходящей параллельно оси ординат на расстоянии r_0 , равном диаметру частиц.

Из условия минимума энергии $\frac{du}{dr} = 0$ находим равновесное расстояние между частицами

$$r_0 = \sqrt[n-m]{\frac{nb}{ma}} \quad (\text{VII},7)$$

и энергию сцепления двухатомной молекулы

$$u_0 = u(r_0) = -\frac{a}{r_0^m} \left(1 - \frac{m}{n}\right). \quad (\text{VII},8)$$

Первый член в (8) равен энергии притяжения, а второй — энергии отталкивания. При $n > m$ энергию отталкивания можно рассматривать как небольшую поправку к энергии притяжения, обращающуюся в нуль при $n \rightarrow \infty$.

Если в формулу (6) вместо a и b ввести параметры u_0 и r_0 , имеющие простой физический смысл, то для потенциальной энергии частиц получим выражение

$$u(r) = u_0 \frac{nm}{n-m} \left[-\frac{1}{m} \left(\frac{r_0}{r}\right)^m + \frac{1}{n} \left(\frac{r_0}{r}\right)^n \right]. \quad (\text{VII},9)$$

Энергия сцепления кристалла

Введем еще одно упрощающее предположение и примем, что энергия взаимодействия двух частиц не зависит от присутствия других частиц. Потенциальная энергия системы в этом случае равна сумме энергий взаимодействия всех пар частиц, что можно представить в виде двойной суммы

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N u(r_{ik}). \quad (\text{VII},10)$$

Суммирование в (10) выполняется по способу «бегающего вектора». С этой целью начало вектора r_{ik} закрепляется в первой, затем во второй и последовательно переносится во все частицы. При закреплении начала вектора в какой-либо i -ой частице конец вектора пробегает по всем остальным частицам, то есть индекс k принимает все значения, кроме $k = i$. Формула (6) при заданной конфигурации частиц применима к вычислению энергии любых систем, как однородных, так и неоднородных.

В однородных системах (к ним относятся кристаллы) конфигурации и энергетические состояния эквивалентных частиц одинаковы, за исключением частиц, лежащих в поверхностном слое. В однородных системах двойное суммирование в (10) можно заменить одинарным суммированием по «координационным сферам». Возьмем какую-либо частицу системы, не лежащую на поверхности, и примем ее за центр непрерывно расширяющейся сферы. Будем отмечать моменты последовательного пересечения этой сферой различных частиц системы начиная с самых ближайших. Пусть $r_1, r_2, \dots, r_k, \dots$ — последовательность радиусов координационных сфер, а $v_1, v_2, \dots, v_k, \dots$ —

последовательность координационных чисел для этих сфер (v_k равно числу частиц на сфере радиуса r_k). Очевидно, $r_1 = 2r_a^*$ — наименьшее межатомное или межмолекулярное расстояние (r_a — атомный или молекулярный радиус), v_1 — обычное координационное число. Энергия сцепления кристалла при указанном способе суммирования выражается формулой

$$U = N \sum_{k=1}^{\infty} v_k u(r_k). \quad (\text{VII},11)$$

Подобный метод суммирования удобен для кристаллов, обладающих высокой симметрией, например для кристаллов со структурами типа плотных шаровых упаковок. Следует иметь в виду, что формула (11) учитывает только объемную энергию кристалла.

§ 2. ЭНЕРГИЯ СЦЕПЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Структурные суммы

Радиусы координационных сфер r_k можно выразить через радиусы первой сферы r_1 , $r_k = r_1 \delta_k$, где коэффициент δ_k однозначно определяется типом кристаллической структуры и номером координационной сферы. Последовательность коэффициентов $\delta_1, \delta_2, \dots, \delta_k, \dots$ и координационных чисел $v_1, v_2, \dots, v_k, \dots$ характерна для данного типа структуры и не зависит от размера элементарной ячейки. Введя в (11) значение потенциальной энергии из (6), получим энергию сцепления кристалла в виде

$$\begin{aligned} U(r_1) &= N \left(-\frac{a}{r_1^m} \sum_k \frac{v_k}{\delta_k^m} + \frac{b}{r_1^n} \sum_k \frac{v_k}{\delta_k^n} \right) = \\ &= N \left(-\frac{a A_m}{r_1^m} + \frac{b A_n}{r_1^n} \right). \end{aligned} \quad (\text{VII},12)$$

Здесь через

$$A_p = \sum_k \frac{v_k}{\delta_k^p} \quad (\text{VII},13)$$

обозначены величины, зависящие от p , которые можно назвать структурными суммами. При заданном типе структуры величины A_p можно вычислить для любого значения p . В табл. 40 приведены значения структурных сумм для четырех кубических структур.

Таблица 40

Структурные суммы A_p для кубических структур (гранецентрированной Γ_c' , объемноцентрированной Γ_c'' , простой Γ_c и алмазной Γ_d)

p	По Джонсу-Ингаму			По Гольдеру	p	По Джонсу-Ингаму			По Гольдеру
	Γ_c'	Γ_c''	Γ_c			Γ_d	Γ_c'	Γ_c''	
4	25,338	22,639	16,532	10,183	8	12,802	10,355	6,946	4,331
5	16,968	14,758	10,377	6,289	10	12,311	9,564	6,426	4,092
6	14,454	12,253	8,402	5,113	12	12,132	9,114	6,202	4,039

* Для двухатомных молекул это расстояние выше было обозначено r_0 (см. § 7).

При больших значениях p структурная сумма приближается к значению, равному координационному числу. Для кубической объемноцентрированной структуры определяемое отсюда эффективное значение координационного числа близко к 9. Это согласуется с расчетом коэффициента компактности указанных структур (см. табл. 28, стр. 160), согласно которому коэффициент компактности тетрагональной структуры с координационным числом $k = 10$ выше, чем коэффициент компактности кубической объемноцентрированной структуры.

Расстояние между ближайшими частицами и его зависимость от координационного числа

Из условия минимума

$$\frac{dU}{dr_1} = 0 \quad (\text{VII},14)$$

находим равновесное расстояние между частицами в кристалле

$$r_1 = r_0 \sqrt[n-m]{\frac{A_n}{A_m}}, \quad (\text{VII},15)$$

где r_0 — равновесное расстояние в двухатомной молекуле. Расстояние между ближайшими частицами в кристалле отличается от расстояния в молекуле. Так как значения A_p уменьшаются с увеличением p , то расстояние r_1 в кристалле уменьшается по сравнению с молекулярным расстоянием, что можно рассматривать как следствие давления, производимого внешними координационными сферами на внутреннюю сферу. Пользуясь данными табл. 40, можно установить зависимость атомного радиуса частицы от координационного числа. По расчетам Гольдера, для разных значений n и m получается следующее сокращение радиуса при переходе от структуры с координационным числом 12 к структурам с координационными числами:

k	8	6
$- \Delta r, \%$	2,0 — 2,8	3,5 — 4,0.

Зависимость кристаллохимических радиусов от координационного числа эмпирически была установлена Гольдшмидтом. Имеющиеся данные относятся к металлическим и ионным кристаллам (табл. 37а). Наблюданное на опыте для металлических кристаллов сокращение атомного радиуса при понижении координации согласуется с результатами расчета для молекулярных кристаллов, за исключением структуры типа алмаза с $k = 4$. Расчет для этого случая дает сжатие, немногим превышающее сжатие при переходе к $k = 6$, тогда как в эмпирической таблице приведено значение $\Delta r = 12\%$. Опытные данные для этого случая скучны. Значительное сокращение (приблизительно на 9% при изменении координационного числа от 6 до 4) атомного радиуса при полиморфном превращении белого металлического олова в серое олово (полупроводник) обусловлено значительным изменением характера химической связи при этом переходе и изменением валентного состояния атомов олова.

Энергия сцепления

Используя условие минимума, энергию кристалла (12) для равновесного состояния можем представить в виде

$$U_0 = -\frac{aN A_m}{r_1^m} \left(1 - \frac{m}{n}\right) = N u_0 A_m \sqrt[n-m]{\frac{A_m}{A_n}}, \quad (\text{VII},16)$$

где u_0 — энергия сцепления двухатомной молекулы. Так как $A_m > A_n > 2$, то энергия сцепления кристалла значительно больше энергии сцепления двухатомного молекулярного газа. Отношение этих энергий

$$q = 2A_m \sqrt[n-m]{\frac{A_m}{A_n}}. \quad (\text{VII},17)$$

Величину q можно назвать энергетической прочностью кристалла. Она растет в основном за счет увеличения эффективного координационного числа в кристалле по сравнению с низким значением координационного числа в молекуле ($k = 1$). При больших значениях m и n $q \sim 2A_m$, что приблизительно равно удвоенному значению координационного числа. Для рассмотренных выше кубических структур это дает $q \sim 8-24$. При малых значениях m и n q еще больше возрастает. Так, для гранецентрированной структуры при $m = 4$ и $n = 5$ имеем $q = 75$. Это связано с расширением впадины потенциальной кривой $u(r)$ и усилением взаимодействия с далекими координационными сферами. Как показывают значения структурных сумм (табл. 40), для системы частиц, взаимодействующих по закону центральных сил, энергия сцепления возрастает с увеличением координационного числа. Из четырех кубических решеток энергетически наиболее выгодной является структура с наиболее плотной упаковкой. Этот расчет подтверждает правильность основной идеи, заложенной в теории плотных упаковок. При отсутствии направленных сил термодинамическое условие равновесия, выражаемое минимумом свободной энергии $F = \min$ и переходящее при абсолютном нуле температуры в условие минимума потенциальной энергии

$$U = \min, \quad (\text{VII},18)$$

можно заменить геометрическим условием минимума объема, занимаемого системой

$$V = \min. \quad (\text{VII},19)$$

Энергия и межмолекулярные расстояния в поверхностном слое кристалла

Уменьшение энергии взаимодействия частиц, лежащих в поверхностном слое, должно приводить к увеличению межмолекулярных расстояний. Указание на подобный эффект было сделано Ленардом и Джонсом (1925). Структурные суммы и изменение молекулярных радиусов в гранецентрированной структуре ($m = 6, n = 8$) были подсчитаны Гольдером для атомов, лежащих на грани куба (100) и на различных расстояниях от нее. В поверхностном слое найдено увеличение межплоскостного расстояния a на 11%. Этот эффект быстро уменьшается, и на расстоянии $5a$ расширение составляет только 2%. Следует отметить, что электронографические измерения периодов в слоях толщиной в несколько десятков межплоскостных расстояний дают значения, на 0,8—1,8% превышающие периоды, измеренные рентгенографически в значительно более толстых образцах.

Энергия сцепления плотных шаровых упаковок

Коэффициент компактности в различных плотных шаровых упаковках одинаков. Поэтому энергии сцепления в них должны быть очень близки. Наибольшего различия энергий сцепления плотных упаковок следует ожидать для кубической и гексагональной плотных упаковок. Структурные суммы, сжатие решетки и энергия сцепления для гексагональной плотной упаковки были подсчитаны Гольдером при разных значениях m и n и раз-

личном отношении осей c/a . Минимум энергии сцепления имеет структура с отношением осей $c/a = 1,633$, наиболее близким к отношению осей для идеальной шаровой упаковки. При этом отношении осей энергия сцепления гексагональной плотной упаковки по абсолютному значению несколько меньше, чем для кубической плотной упаковки. Поэтому последняя структура при центральных силах взаимодействия энергетически наиболее выгодна. Это подтверждается данными о структурах кристаллов большинства инертных элементов. Рентгенографические исследования показывают, что в твердом состоянии неон, аргон, криpton и ксенон имеют кубическую гранецентрированную структуру. Только изотопы гелия в твердом состоянии имеют структуры, отличные от кубической плотной упаковки.

Энергия сцепления и теплоты сублимации молекулярных кристаллов

Полный потенциал молекулярных сил можно представить в виде

$$u(r) = -\frac{a}{r^6} + b e^{-\frac{r}{r_0}} + \epsilon_0, \quad (\text{VII},20)$$

где первый член выражает энергию дипольного и дисперсионного взаимодействия, второй — энергию отталкивания и третий — нулевую энергию. Результаты вычислений энергии сцепления некоторых кристаллов по формуле (20) приведены в табл. 41. Для сравнения даны теплоты сублимации L , определенные из теплот испарения $\lambda(L = \lambda - RT)$, где второй член учитывает работу расширения при переходе из конденсированного в газообразное состояние. Энергии сцепления молекулярных кристаллов очень малы и составляют 0,5—3 ккал/моль.

Таблица 41
Энергии сцепления U и теплоты сублимации L
некоторых молекулярных кристаллов,
ккал/моль

Кристалл	Ne	Ar	N ₂	CH ₄
U	0,47	2,09	1,64	2,42
L	0,59	2,03	1,86	2,70

Вычисленные значения U удовлетворительно согласуются с опытными значениями L . Возможные расхождения объясняются приближенностью расчета вследствие трудности точного определения коэффициентов в (20). Низкие точки плавления молекулярных кристаллов являются следствием малости энергии сцепления.

§ 3. ЭНЕРГИЯ СЦЕПЛЕНИЯ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Постоянная Маделунга

Первоначально энергия взаимодействия двух ионов принималась в виде

$$u(r) = \frac{z_1 z_2 e^2}{r} + \frac{b}{r^n}, \quad (\text{VII},21)$$

где первый член учитывает электростатическое взаимодействие ионов как

точечных зарядов, а второй член — отталкивание внутренних заполненных электронных оболочек. Коэффициенты z_1 и z_2 — положительные и отрицательные числа, выражающие величину и знак заряда ионов. Выполняя суммирование, получаем для энергии ионного кристалла формулу, аналогичную (12):

$$U(r_1) = N \left(-\frac{z_1 z_2 e^2 A}{r_1} + \frac{B}{r_1^n} \right), \quad (\text{VII},22)$$

где величины A и B соответствуют структурным суммам (13). Отличие от (13) заключается в том, что A в (22) выражается знакопеременным рядом, что обусловлено чередованием положительных и отрицательных ионов в кристалле. Величина A зависит только от типа структуры кристалла и известна под названием постоянной Маделунга. В табл. 42 приведены значения постоянной Маделунга для некоторых простых типов структур и указаны координационные числа для первых координационных сфер ионов обоего типа.

Таблица 42

Постоянные Маделунга A и координационные числа γ_A и γ_B для простых типов структур AB и AB_2

Кристалл	CsCl	NaCl галит	α -ZnS вюрцит	β -ZnS сфалерит	CaF ₂ флюорит	α -TiO ₂ рутин	β -TiO ₂ анатаз	CdJ ₂
$\gamma_A : \gamma_B$	8; 8	6; 6	4; 4	4; 4	8; 4		6; 3	
A	1,763	1,748	1,641	1,638	1,680	1,606	1,600	1,570

При данной стехиометрии постоянная Маделунга уменьшается с уменьшением координационного числа и мало зависит от типа структуры.

Различие энергии полиморфных модификаций, как это видно на примерах модификаций сульфида цинка и двуокиси титана, очень мало и соответствует различию энергий кубической и гексагональной плотных упаковок. Разность энергий полиморфных модификаций составляет несколько десятых процента от общей величины энергии сцепления. Это выявляет большие трудности, стоящие перед теорией полиморфизма, так как величина самой энергии сцепления вычисляется обычно приближенно с точностью до нескольких процентов. При таком расчете энергии кристалла могут быть опущены малые члены, не существенные в общем балансе энергии, но важные для определения типа модификации, устойчивой при низких температурах.

Энергия сцепления

Пользуясь условием минимума энергии

$$\frac{dU}{dr_1} = \frac{z_1 z_2 e^2}{r_0^2} A - \frac{n}{r_0^{n+1}} B = 0,$$

определим B

$$B = \frac{z_1 z_2 e^2 r_0^{n-1}}{n} A \quad (\text{VII},23)$$

и исключим его из (22). Для энергии ионного кристалла получим выражение

$$U_0 = -\frac{z_1 z_2 e^2 N A}{r_1} \left(1 - \frac{1}{n}\right). \quad (\text{VII},24)$$

Если считать заряды ионов известными, то для вычисления энергии по (24) нужно знать n — степень потенциала отталкивания. Это можно сделать, если известна сжимаемость кристалла.

Коэффициент сжимаемости

По определению, коэффициент сжимаемости β равен

$$\beta = -\frac{1}{v} \frac{dv}{dp}, \quad (\text{VII},25)$$

где v — объем тела, а p — давление

$$p = -\frac{dU}{dv}. \quad (\text{VII},26)$$

Дифференцируя (26), находим

$$\frac{dp}{dv} = -\frac{d^2 U}{dv^2}. \quad (\text{VII},27)$$

Из (25) и (27) получаем

$$\frac{1}{\beta v} = \frac{d^2 U}{dv^2}. \quad (\text{VII},28)$$

Объем грамм-моля кристалла

$$v = N \gamma r_1^3. \quad (\text{VII},29)$$

Здесь N — число Авогадро, r_1 — расстояние между ближайшими ионами, γ — числовой коэффициент порядка единицы, величина которого определяется компактностью упаковки, то есть типом структуры. Так как из (29)

$$\frac{dr_1}{dv} = \frac{1}{3N\gamma r_1^2},$$

то находим

$$\frac{dU}{dv} = \frac{dU}{dr_1} \cdot \frac{dr_1}{dv} = \frac{1}{3N\gamma r_1^2} \frac{dU}{dr_1}. \quad (\text{VII},30)$$

Второе дифференцирование дает

$$\frac{d^2 U}{dv^2} = \frac{1}{9N^2 \gamma^2 r_1^3} \frac{d}{dr_1} \left(\frac{1}{r_1^2} \frac{dU}{dr_1} \right). \quad (\text{VII},31)$$

Для нахождения выражения, стоящего в скобках, дифференцируем (22)

$$\left(\frac{1}{r_1^2} \frac{dU}{dr_1} \right) = \frac{z_1 z_2 e^2 A}{r^5} - \frac{nB}{r^{n+3}}.$$

Повторное дифференцирование дает

$$\frac{d}{dr_1} \left(\frac{1}{r_1^2} \frac{dU}{dr_1} \right) = -\frac{4z_1 z_2 e^2 A}{r^5} + \frac{n(n+3)B}{r^{n+4}} = \frac{z_1 z_2 e^2 (n-1)A}{r^5}, \quad (\text{VII},32)$$

где в последнем преобразовании было использовано значение B из (23). Подставляя (32) в (31), находим

$$\frac{d^2 U}{dv^2} = \frac{z_1 z_2 e^2 (n-1)A}{9N^2 \gamma^2 r_1^5} = \frac{1}{\beta v} = \frac{1}{\beta N \gamma r_1^3}. \quad (\text{VII},33)$$

Отсюда для коэффициента сжимаемости получаем

$$\beta = \frac{9\gamma r_1^4}{z_1 z_2 e^2 (n-1) A} = \frac{9\gamma r_1}{z_1 z_2 e^2 (n-1) N A}. \quad (\text{VII},34)$$

Коэффициент сжимаемости можно определить опытным путем. В таком случае воспользуемся формулой (34) для определения n

$$n = 1 + \frac{9\sigma r_1}{z_1 z_2 e^2 N A_p}. \quad (\text{VII},35)$$

Ниже приведены значения n , найденные из сжимаемости щелочно-галоидных кристаллов.

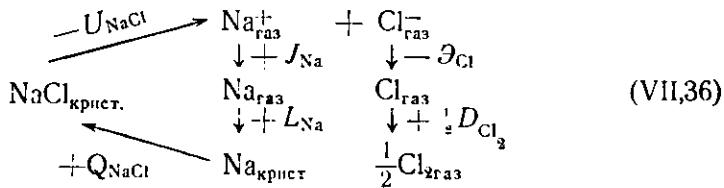
Значение n для щелочно-галоидных кристаллов

Кристалл n	LiF	LiCl	LiBr	NaCl	NaBr
	5,9	8,0	8,7	9,1	9,5

Для легких ионов получается наименьшее значение n . Для более тяжелых ионов $n \sim 8 - 10$. Как видно из (24), неточность в определении n сравнительно мало сказывается на величине энергии U . Ошибка в 10% для n даст ошибку в 1% для U . Если закон отталкивания взять в экспоненциальной форме (III, 46), то в формуле (24) изменится вид поправки на отталкивание на $(1 - \rho/r_1)$. В этом случае из сжимаемости можно определить ρ . Для щелочно-галоидных кристаллов среднее значение $\rho = 0,345$.

Цикл Борна — Габера. Сравнение энергии сцепления с опытными данными

Энергия сцепления U для ионного кристалла, как уже говорилось, не равна теплоте образования Q , но может быть из нее найдена. Для этого воспользуемся круговым процессом, предложенным Борном и Габером в следующем виде:



В первой части процесса кристалл разлагается на ионный газ, для чего требуется затрата энергии, равная энергии кристалла $-U_{\text{NaCl}}$. Далее осуществляется превращение ионного газа в смесь атомарных газов натрия и хлора; при этом выделяется энергия, равная потенциалу ионизации атома натрия $+J_{\text{Na}}$, и поглощается энергия, равная энергии сродства атома хлора к электрону $-\vartheta_{\text{Cl}}$. Затем рассматривается конденсация паров натрия с образованием металлического натрия и образование двухатомных молекул хлора. Оба процесса сопровождаются выделением энергии, равной теплоте сублимации кристалла натрия $+L_{\text{Na}}$ и половине энергии диссоциации молекулярного хлора. Заключительная часть процесса состоит в образовании кристалла хлористого натрия из компонентов, взятых в стандартном состоянии. При этом выделяется энергия, равная теплоте образования $+Q_{\text{NaCl}}$. Общее изменение энергии в круговом процессе равно нулю. Отсюда

$$U_{\text{NaCl}} = Q_{\text{NaCl}} - \vartheta_{\text{Cl}} + \frac{1}{2} D_{\text{Cl}_2} + J_{\text{Na}} + L_{\text{Na}}. \quad (\text{VII},37)$$

В правой части формулы (37) все величины известны, что позволяет экспериментально определить энергию ионного кристалла. В табл. 43 приведены данные расчета энергии для некоторых кристаллов.

Таблица 43

Энергии сцепления щелочно-галоидных кристаллов

Кристалл	U , эрг/моль · 10^{-12}					U , ккал/моль	
	$-Ae^2/r$	c/r^6	$B\epsilon^{-r/p}$	ϵ_0	U	вычисленное	экспериментальное
NaCl	-14,18	-0,20	+1,63	+0,12	-12,63	-183,1	-181,3
KJ	-11,90	-0,26	+1,10	+0,07	-10,39	-150,8	-153,8
RbBr	-11,60	-0,28	+1,22	+0,06	-11,60	-153,5	-151,3
CsJ	-10,19	-0,46	+1,01	+0,05	-9,59	-139,1	-141,5

В этом расчете учтены энергия кулоновского взаимодействия ионов, составляющая основной вклад в энергию, а также энергия ван-дер-ваальсовского притяжения c/r^6 , энергия отталкивания и нулевая энергия ϵ_0 . В двух последних столбцах дано сопоставление вычисленных и полученных из опыта значений энергий кристаллов. Небольшие расхождения $\sim 1-2\%$ говорят о хорошем согласии теории ионных кристаллов с опытом.

Рядом исследователей — А. Е. Ферсманом, А. Ф. Капустинским и др. — предложены упрощенные формулы, позволяющие находить энергию ионных кристаллов по величинам, характеризующим ионы. Одна из формул А. Ф. Капустинского, полученная из формулы (24), имеет вид

$$U_0 = -287,2 \frac{\sum m z_1 z_2}{r_A + r_K} \left(1 - \frac{0,345}{r_A + r_K} \right), \quad (\text{VII},38)$$

где r_A и r_K — ионные радиусы, z_1 и z_2 — заряды ионов, m — число соответствующих ионов; суммирование проводится по числу ионов в химической формуле.

Теоретическая прочность кристалла

Ионная модель позволяет вычислить теоретическую прочность кристалла, то есть сопротивление разрыву при действии внешних механических сил. Для оценки порядка величины прочности рассмотрим одностороннее растяжение кристалла внешней силой F (рис. 99). Наименьшим сопротивлением разрыву обладают плоскости с шахматным чередованием ионов. Линия AB изображает след такой плоскости. В первом приближении учтем взаимодействие ближайших противоположно заряженных ионов, лежащих по обе стороны возможной плоскости разрыва. Сила притяжения этих ионов $f = \frac{e^2}{r^2}$, а число ионов на единицу площади $N' = \frac{1}{r^2}$. Отсюда сопротивление кристалла разрыву

$$p = \frac{e^2}{r^4} = \frac{23 \cdot 10^{-20}}{81 \cdot 10^{-22}} \frac{\text{дин}}{\text{см}^2} = 3 \cdot 10^{11} \frac{\text{дин}}{\text{см}^2} = 300 \frac{\text{кГ}}{\text{мм}^2}. \quad (\text{VII},39)$$

Найденная величина соответствует теоретической прочности. Теоретическая прочность дает

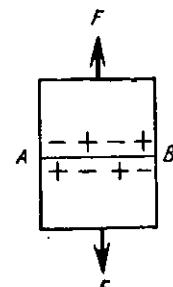


Рис. 99. К расчету сопротивления разрыву

верхний предел прочности кристалла. Этот предел по ряду причин, связанных с дефектами строения кристаллов и неоднородностью приложения нагрузки, на практике обычно не достигается. Измеряемая на опыте механическая прочность всегда меньше теоретической.

Ионная модель металла

Рассмотрим для металла приближенную ионную модель. Кристаллическая структура металла образована положительно заряженными остовами атомов, промежутки между которыми заполняют отрицательно заряженный электронный газ. Электростатическое взаимодействие остовов и электронов приводит к возникновению сил притяжения. Полагая, что электроны проводимости равномерно распределяются между ионами, энергию сцепления металлического кристалла приближенно определим по формуле энергии ионного кристалла. Если z — валентность металла, то без учета сил отталкивания

$$U_{\text{крис}} = -\frac{2Az^2e^2N}{r_0}, \quad (\text{VII},40)$$

где r_0 — атомный диаметр, A — постоянная Маделунга.

Силы притяжения уравновешиваются силами отталкивания. Атомные радиусы металлов значительно превосходят ионные радиусы катионов. Поэтому в металлах силы отталкивания в основном обусловливаются движением электронов электронного газа. Эти силы можно рассматривать как давление электронного газа. Воспользуемся для вычисления внутреннего давления формулой кинетической теории

$$pv = \frac{2}{3}Ne = \frac{2}{3}K,$$

где ε — средняя кинетическая энергия электронов проводимости металла, K — кинетическая энергия грамм-моля электронного газа. Кинетическая энергия электронов проводимости значительно превосходит среднюю тепловую энергию $\varepsilon \gg kT$ и определяется плотностью электронного газа n .

Для одновалентного металла $n = \gamma^{\frac{2}{3}}/r_0^3$, где γ — множитель порядка единицы, зависящий от типа структуры металла. Поэтому

$$\varepsilon_{\max} \approx \frac{\hbar^2}{8m} n^{\frac{2}{3}} = \frac{\hbar^2}{8mr_0^3}, \quad (\text{VII},41)$$

Для металла с валентностью z в эту формулу войдет еще множитель $z^{\frac{2}{3}}$. Кинетическая энергия электронов проводимости для грамм-моля

$$K = \frac{\hbar^2 z^{\frac{5}{3}} N}{8mr_0^3}. \quad (\text{VII},42)$$

Полная энергия металла в рассматриваемом приближении слагается из двух членов

$$U = \left(-\frac{a}{r_0} + \frac{b}{r_0^{\frac{5}{3}}} \right) N, \quad (\text{VII},43)$$

где

$$a = 2Az^2e^2; \quad b = \frac{\gamma \hbar^2 z^{\frac{5}{3}}}{8m}. \quad (\text{VII},44)$$

Атомные радиусы металлов

Воспользуемся условием равновесия кристалла

$$\frac{dU}{dr} = \frac{a}{r_0^3} - \frac{2b}{r_0^2} = \frac{1}{r_0^3} (ar_0 - 2b) = 0.$$

Отсюда находим значение атомного радиуса в кристаллах металлов:

$$r_0 = \frac{2b}{a} = \frac{\hbar^2}{8Ame^2} \cdot \frac{1}{z^{1/3}} = 2,62 \frac{\gamma}{A} \frac{1}{z^{1/3}}. \quad (\text{VII},45)$$

Если взять $z = 1$; $A = 1,74$ и $\gamma = 1,3$, то получаем $r_0 = 2\text{\AA}$, что дает правильный порядок для межатомных расстояний в металлических кристаллах.

Формула (45) передает зависимость радиуса атома металла от валентности. На рис. 100 показана кривая $r_0 = r_0(z)$, вычисленная по (45), и нанесены точки, отвечающие измеренным атомным радиусам металлов начала 4-го периода (совмещение теоретической кривой с опытными данными произведено по атомному радиусу калия). Экспериментальные точки укладываются на кривую, ход которой соответствует теоретической кривой. Это подтверждает сделанное ранее заключение о том, что в переходных металлах, относящихся к подгруппе от скандия до хрома, d -электроны принимают участие в связи наряду с s - и p -электронами.

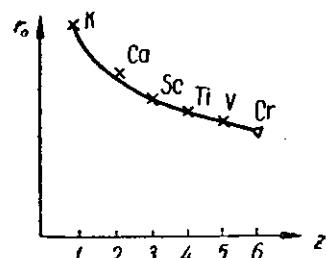


Рис. 100. Зависимость атомного радиуса металла от числа валентных электронов

Энергия щелочных металлов

При равновесии, как это следует из теоремы вириала, кинетическая энергия электронов равна половине потенциальной энергии. В формуле (43) энергия отталкивания будет в два раза меньше энергии притяжения. Поэтому энергия металлического кристалла, равная энергии разложения его на ионы и электроны,

$$U_0 = -\frac{aN}{2r_0} = -\frac{Ae^2 N}{r_0} = -\frac{550 \text{ ккал}}{r_0 \text{ моль}} \quad (\text{VII},46)$$

(здесь r_0 следует выражать в ангстремах). В табл. 44 приведены значения энергии, вычисленные по (46) для щелочных металлов.

Таблица 44

Энергии кристаллов щелочных металлов. ккал/моль

Металл	$r_0, \text{\AA}$	E_0	J	$L_{\text{выч}}$	$L_{\text{изм}}$
Li	3,03	182	124	58	39
Na	3,71	142	118	30	26
K	4,62	119	100	19	20
Rb	4,87	113	96	17	18,9
Cs	5,27	104	89	15	18,8

Экспериментально измеряются энергии сублимации металлов на нейтральные атомы, которые отличаются от энергий, вычисляемых по (46),

на величину энергии ионизации $L = U_0 - J$. В последних двух колонках приведены вычисленные по полуэмпирической формуле (46) и найденные на опыте энергии сублимации. Указанная формула передает порядок величины и общий ход изменения энергии сублимации с увеличением порядкового номера щелочного металла. Однако ионная модель металла слишком груба, чтобы можно было рассчитывать на количественное согласие с опытом.

Модуль сжимаемости

Для вычисления модуля сжимаемости металла можно воспользоваться формулой (34), выведенной для ионного кристалла, если в ней положить $n = 2$ и взять удвоенное значение постоянной Маделунга. Тогда получим

$$\beta = \frac{qv_0r_0}{2ANz^2e^2}. \quad (\text{VII},47)$$

Расчет по этой формуле модулей сжимаемости для щелочных металлов дает удовлетворительное согласие с опытом. Так, для калия $\beta_{\text{выч}} = 4,1 \cdot 10^{-5} \frac{\text{см}^2}{\text{кг}}$, тогда как $\beta_{\text{изм}} = 3,6 \cdot 10^{-5} \frac{\text{см}^2}{\text{кг}}$.

Задачи

1. В формулу $v = N\gamma r^3$, связывающую объем координационного кристалла v с наименьшим межатомным расстоянием r , входит коэффициент γ . Найти значение этого коэффициента для структур: а) кубической гранецентрированной, б) кубической объемно-центрированной, в) типа алмаза, г) типа NaCl.

2. Найти значение постоянной Маделунга для кристалла типа CsCl (суммирование произвести по электрически нейтральным объемам).

3. Вычислить энергию диссоциации на нейтральные атомы ионных молекул: а) Na^+Cl^- , б) Na^-Cl^+ .

ГЛАВА VIII

ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕОРИИ КРИСТАЛЛОВ

§ 1. КЛАССИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА

Электронная теория кристаллов вначале разрабатывалась применительно к металлам. В первом приближении электроны проводимости можно рассматривать как полностью свободные и попытаться применить к ним законы идеального газа (Друде, 1905). Если бы средняя кинетическая энергия электронов равнялась средней кинетической энергии атомов в решетке

$$\epsilon_{cp} = \frac{3}{2} kT, \quad (\text{VIII},1)$$

то средняя скорость поступательного движения электронов при комнатной температуре ($\epsilon_{cp} = 0,03 \text{ эв}$) была бы $v_{cp} = 10^7 \frac{\text{см}}{\text{сек}}$. Из уравнения Клапейрона можно оценить давление электронного газа p_e . Полагая для одновалентных металлов число свободных электронов равным числу атомов, находим

$$p_e = \frac{22\,400}{V} \text{ атм},$$

где V — удельный объем металла. Для меди объем грамм-атома $V = 7,1 \text{ см}^3$, следовательно $p_e \approx 3000 \text{ атм}$.

Для удержания свободных электронов в металле необходимо принять наличие на границе металл—вакуум потенциального барьера, высота которого $W > \epsilon_{cp}$. Этот потенциальный барьер создается благодаря тому, что на поверхности металла образуется двойной электрический слой, наружная обкладка которого заряжена отрицательно. Толщина этого двойного слоя очень мала, порядка атомного радиуса, то есть 10^{-8} см . Таким образом, энергетически модель металла можно представить в виде прямоугольной потенциальной ямы (ящика) глубиной W , заполненной слоем свободных электронов толщины порядка ϵ_{cp} .

Теплопроводность кристалла, обусловленная теплопроводностью электронного газа, равна

$$\kappa = \frac{1}{3} l v_{cp} n c_1, \quad (\text{VIII},2)$$

где n — число свободных электронов в 1 см^3 , l — длина свободного пробега и c_1 — теплоемкость на 1 электрон. По классической теории $c_1 = \frac{3}{2} k$, откуда

$$\kappa = \frac{1}{2} l v_{cp} n k. \quad (\text{VIII},3)$$

Если металл поместить в электрическое поле, свободные электроны, помимо хаотического теплового движения, начнут участвовать в направленном движении вдоль силовых линий поля. В промежутках от одного столкновения до другого электроны двигаются с ускорением, равным $\frac{eE}{m}$, где E — напряженность электрического поля в металле, e и m — заряд и масса электрона. Если τ — время свободного пробега, то средняя добавочная скорость электронов в направлении электрического поля

$$u = \frac{1}{2} \frac{eE}{m} \tau.$$

Благодаря направленному движению электронов в металле возникнет ток, плотность которого

$$i = neu = \frac{ne^2\tau}{2m} E = \sigma E \quad (\text{VIII},4)$$

пропорциональна напряженности электрического поля. Таким образом, модель электронного газа приводит к основному закону электропроводности металлов — закону Ома. Полагая, что средняя скорость электронов v_{cp} значительно превосходит добавочную скорость $v_{cp} \gg u$, находим $\tau = \frac{l}{v_{cp}}$ и для коэффициента электропроводности получаем формулу

$$\sigma = \frac{ne^2l}{2mv_{cp}}. \quad (\text{VIII},5)$$

Отношение коэффициентов тепло- и электропроводности металла из (3) и (5)

$$\frac{x}{\sigma} = 3 \left(\frac{k}{e} \right)^2 T \quad (\text{VIII},6)$$

пропорционально абсолютной температуре, если для кинетической энергии электронов принять классическое значение $mv_{cp}^2 = 3kT$. Это составляет содержание другого опытного закона, закона Видемана—Франца. Числовое значение коэффициента в формуле (6) находится в хорошем согласии с опытом. Так, при комнатной температуре для серебра

$$\left(\frac{x}{\sigma} \right)_{\text{изм}} = 1,64 \cdot 10^{10} \quad \text{и} \quad \left(\frac{x}{\sigma} \right)_{\text{выч}} = 1,59 \cdot 10^{10}.$$

Однако попытка дальнейшего развития классической теории электронного газа, предпринятая Лоренцом (введение распределения скоростей по Максвеллу вместо средней скорости), не изменив существа формул, привела не к улучшению, а к ухудшению численного совпадения.

Поскольку с помощью модели электронного газа мы получаем два основных закона металлического состояния, можно считать, что эта модель в общих чертах верна. Действительно, при дальнейшем развитии теории на основе квантовых представлений общий вид формул, в частности формулы (5), не изменился, хотя содержание и трактовка отдельных величин, входящих в эту формулу, существенно изменились. Необходимость радикального пересмотра основ классической теории диктовалась тем, что попытка расширения области применения этой теории и ее дальнейшего развития приводила к существенным и непреодолимым, в рамках этой теории, противоречиям с опытом. Укажем на два таких противоречия.

Если в формуле (5) вместо v_{cp} ввести температуру, полагая, что кинетическая энергия свободных электронов равна средней тепловой энергии, то для удельного сопротивления получим

$$\rho = \frac{2mv}{ne^2l} = \frac{2\sqrt{mkT}}{ne^2l} = a \sqrt{T}. \quad (\text{VIII},7)$$

Следовательно, удельное сопротивление должно меняться с температурой, как \sqrt{T} , а опыт дает пропорциональность T .

Существенное противоречие получается и с теплоемкостью металла. Если принять, что число свободных электронов равно валентности атомов металла, то для одновалентного металла число свободных электронов равно числу атомов. Таким образом, в общую теплоемкость металла электронный газ должен внести свою долю, равную $1/2$ теплоемкости решетки, что приведет к увеличению теплоемкости в $1\frac{1}{2}$ раза, то есть к значению атомной теплоемкости металла, равному 9 кал/атом·град вместо значения 6 кал/атом·град, устанавливаемого эмпирическим законом Дюлонга и Пти. Отсюда надо допустить, что число свободных электронов значительно меньше и не превосходит 1—2% от общего числа атомов. При этом предположении электросопротивление металла, вычисленное из формулы (7), получается значительно больше, чем показывает опыт. Большое число свободных электронов нужно также для объяснения большой величины теплопроводности металла. Выход из противоречий был найден в квантовой электронной теории кристаллов.

§ 2. УТОЧНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ МОДЕЛИ МЕТАЛЛА ПО ДАННЫМ ОПЫТА

На основе модели металла в виде потенциального ящика рассмотрим внутренний потенциал кристалла W , работу выхода электрона из металла ϕ и максимальную кинетическую энергию свободных электронов e_m . Потенциал кристалла — глубина потенциального ящика (рис. 101). Работа выхода — расстояние от верхнего края заполненной энергетической полосы до наружной границы ящика. Максимальная кинетическая энергия e_m электронов определяется положением верхнего края заполненной полосы над дном ящика.

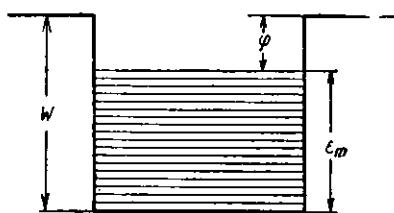


Рис. 101. Энергетическая модель кристалла в виде потенциального ящика

Внутренний потенциал кристалла

Если на границе металл—вакуум имеется двойной электрический слой, то при прохождении электронов через этот слой из вакуума в кристалл их кинетическая энергия увеличится, а при прохождении в обратном направлении — уменьшится. Изменение энергии электронов в обоих случаях равно внутреннему потенциалу кристалла W . Величину внутреннего потенциала можно определить из преломления электронных волн. Формула де Броиля для вакуума имеет вид

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2meV}} = \frac{12,22}{\sqrt{V}} \text{ \AA}, \quad (\text{VIII},8)$$

где λ — длина электронной волны (в \AA), если ускоряющую разность потенциалов V выражать в вольтах. При вхождении в кристалл скорость электрона несколько увеличится, а длина волны уменьшится:

$$\lambda' = \frac{12,22}{\sqrt{V + W}}. \quad (\text{VIII},9)$$

Показатель преломления электронных волн при переходе из вакуума в кристалл будет

$$\mu = \frac{\lambda}{\lambda'} = \sqrt{1 + \frac{W}{V}}. \quad (\text{VIII},10)$$

Преломление электронных волн обнаруживается в опытах по дифракции электронов. Для различных веществ из преломления электронных волн получаются значения внутреннего потенциала в пределах от 5 до 20 в.

Работа выхода электронов

Работа выхода электронов — теплота их испарения — определяет плотность тока термоэлектронной эмиссии

$$i = a T^4 e^{-\frac{\varphi}{kT}}. \quad (\text{VIII},11)$$

Измеряя температурную зависимость термоэмиссии электронов, можно найти для данного металла работу выхода. Другой экспериментальный метод измерения φ основан на определении красной границы фотоэффекта. Общее уравнение фотоэффекта

$$hv = \frac{1}{2} mv^2 + \varphi + \varphi_1, \quad (\text{VIII},12)$$

где hv — энергия кванта света, поглощенного кристаллом, φ_1 — энергия ионизации, φ — работа выхода, $\frac{1}{2} mv^2$ — кинетическая энергия фотоэлектрона. В диэлектриках нет свободных электронов, поэтому считаем, что работа выхода $\varphi_2 = 0$ и вся энергия, идущая на освобождение фотоэлектрона, связана с энергией ионизации φ_1 . В металлах энергия ионизации для свободных электронов $\varphi_1 = 0$, а работа выхода $\varphi \neq 0$. Уравнение фотоэффекта для металлов

$$hv = \frac{1}{2} mv^2 + \varphi \quad (\text{VIII},13)$$

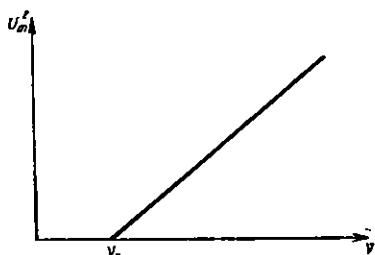


Рис. 102. Красная граница фотоэффекта

позволяет найти работу выхода по красной границе фотоэффекта v_k . Эту границу определяют, пользуясь линейной зависимостью между максимальной кинетической энергией фотоэлектронов и частотой падающего света (рис. 102). В табл. 45 приведены значения работы выхода для некоторых металлов, определенные из термоэмиссии и фотоэффекта.

Таблица 45

Работа выхода φ (эВ) для некоторых металлов

Металл	Mo	Rh	Pd	Pt
φ из термоэмиссии	4,14—4,17	4,58	4,99	6,27
φ из фотоэффекта	4,15	4,57	4,96	6,30

Максимальная кинетическая энергия свободных электронов

Сравнение величин потенциала решетки и работы выхода показывает значительную ширину заполненной энергетической полосы, верхний край которой соответствует энергиям электронов от 2 до 12 эв. В табл. 46 приведены значения внутреннего потенциала и максимальной энергии свободных электронов для некоторых металлов, откуда видно, что степень заполнения потенциального ящика в металлах равна $\frac{1}{2}$ и более его полной глубины.

Таблица 46

Внутренний потенциал W и максимальная энергия ϵ_m
электронов проводимости для некоторых металлов, эв

Металл	Li	Na	K	Cu	Ag	Au	Ca	Al
W	6,9	5,0	3,9	11,1	10,2	10,3	7,5	14,7
ϵ_m	4,7	3,1	2,1	7,0	5,5	5,5	4,3	11,7

Экспериментальные данные показывают, что кинетическая энергия электронов проводимости в металле в сотни раз превосходит среднюю тепловую энергию. Согласно классической теории электронного газа, степень заполнения потенциального ящика должна быть очень мала, порядка $\frac{1}{1000} - \frac{1}{100}$ от полной его глубины. Классическая теория не может объяснить происхождения больших кинетических энергий электронов, соответствующих температурам порядка десятков тысяч градусов.

Опыты по наблюдению рассеяния рентгеновых лучей на электронах проводимости берилля показывают чрезвычайно большое расширение комптоновских линий. Из ширины комптоновских линий можно определить экспериментально скорости движения электронов проводимости. Эти скорости в десятки раз превышают скорости, которые имели бы электроны при равномерном распределении энергии и тепловом равновесии с решеткой.

Эти результаты подтверждаются исследованиями аннигиляции позитронов в металлах. Быстрые позитроны, попадающие в кристалл, испытывают значительное торможение. Время торможения позитронов до тепловых скоростей (время термализации), по теоретическим оценкам, составляет $\sim 3 \cdot 10^{-12}$ сек. Среднее время жизни позитронов для разных металлов приблизительно одинаково и, по экспериментальным данным, составляет $\sim 1,5 \cdot 10^{-10}$ сек, что значительно превышает время термализации. Термализованные позитроны взаимодействуют преимущественно со свободными электронами, так как вследствие малости энергии не могут проникнуть в атомные остовы. Измеренная ширина спектральной линии фотонов аннигиляции оказывается увеличенной по сравнению с шириной, определяемой геометрическими параметрами аппаратуры, что обусловлено значительной скоростью движения свободных электронов. Изучение профиля линии или угловой корреляции фотонов аннигиляции (что значительно проще) позволяет определить как среднюю величину, так и кривую распределения импульса свободных электронов. Опытные данные, получаемые таким путем, находятся в хорошем согласии с выводами квантовой теории металлов.

§ 3. КВАНТОВАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛОВ

Свободные электроны в металле как электронные волны

Простейшая квантовая электронная теория металлов, так же как и классическая теория, исходит из допущения существования свободных электронов. Согласно волновым представлениям, свободно движущийся электрон описывается плоской монохроматической волной. В правильной неискаженной решетке, если $\lambda > 2a$, то такая волна распространяется без рассеяния и отражается на поверхности металла. В стационарном состоянии в металле образуется система плоских стоячих волн, подобная системе акустических волн, образующих дискретный спектр. Вследствие большого диапазона частот и большой густоты их расположения этот спектр можно рассматривать как квазинепрерывный и образующий энергетическую полосу конечной ширины (по величине не превышающей значения внутреннего потенциала решетки). Электроны располагаются на энергетических уровнях кристалла в соответствии с принципом Паули — на каждом энергетическом уровне не более двух электронов с противоположно направленными спинами и компенсированными магнитными моментами. Поэтому электроны проводимости, даже при абсолютном нуле температуры, не могут расположиться на самом низшем энергетическом уровне, как это имеет место в классической теории. Принцип запрета заставляет электроны взбираться вверх по энергетической лестнице. Если в единице объема металла содержится n свободных электронов ($n \sim 10^{22}$), то общее число занятых уровней равно $\frac{1}{2} n$. Найдем положение верхнего края полосы проводимости, занятой электронами.

Кинетическая энергия свободных электронов

Число электронных уровней, как и в случае спектра собственных колебаний твердого тела (см. гл. XIV, § 2), равно

$$Z = \frac{4\pi V}{3\lambda^3}. \quad (\text{VIII},14)$$

Здесь

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{(2m\varepsilon)^{1/2}} \quad (\text{VIII},15)$$

и $\varepsilon = \frac{1}{2} mv^2$ — кинетическая энергия электронов. Пусть в объеме V металла содержится N свободных электронов. Так как каждый уровень занимается двумя электронами, то

$$Z_{\max} = \frac{1}{2} N = \frac{4\pi V}{3\lambda_{\min}^3} = \frac{4\pi V}{3h^3} (2m\varepsilon_m)^{3/2}. \quad (\text{VIII},16)$$

Отсюда

$$(2m\varepsilon_m)^{3/2} = \frac{N}{V} \frac{3h^3}{8\pi} = \frac{3nh^3}{8\pi},$$

$$\varepsilon_m = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{2/3} \approx \frac{h^2}{8m} n^{2/3} = \frac{h^2}{8mr_0^2}, \quad (\text{VIII},17)$$

где $r_0^3 = \frac{1}{n}$ — объем, приходящийся на один атом.

Максимальная энергия электронов, то есть ширина заполненной зоны, не зависит от общего объема металла и определяется только концентрацией

свободных электронов или величиной межатомного расстояния. При увеличении массы металла и общего числа свободных электронов одновременно с увеличением числа энергетических уровней происходит сближение соседних уровней. Определим по формуле (17) положение верхнего края заполненной части энергетической полосы, полагая, что каждый атом металла отдает по одному электрону

$$\epsilon_m = \frac{40 \cdot 10^{-54}}{8 \cdot 10^{-27} \cdot 5 \cdot 10^{-16}} = 10^{-11} \text{ эрг} = 6 \text{ эв.}$$

Квантовая теория дает гораздо большее значение максимальной энергии электронов, чем классическая, и приводит к нужному порядку величины. Интересным результатом квантовой теории является то, что большое значение энергии свободных электронов получается независимо от температуры кристалла. Найденное распределение электронов по энергиям относится к абсолютному нулю температуры кристалла. Электронный газ в металле, как уже говорилось, имеет энергию, соответствующую эффективной температуре порядка нескольких десятков тысяч градусов.

Функция распределения электронов по энергиям

Функция распределения занятых энергетических уровней f существенно отличается от максвелловского распределения. При низких температурах эта функция удовлетворяет условиям

$$f = 1, \text{ если } \epsilon \leq \epsilon_m \text{ и } f = 0, \text{ если } \epsilon > \epsilon_m \quad (T=0), \quad (\text{VIII},18)$$

что графически изображено на рис. 103, *a*. При высоких температурах ($T \rightarrow \infty$) когда $kT \gg \epsilon_m$, специфичность квантовых эффектов не должнаказываться и будет иметь место больцмановское распределение (рис. 103, *в*)

$$f \sim e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \quad (T \rightarrow \infty). \quad (\text{VIII},19)$$

При промежуточных температурах произойдет размытие края заполненной полосы (рис. 103, *б*). Заштрихованные участки ниже и выше уровня ϵ_m равны по площади, что соответствует постоянству числа частиц. Условиям (18) и (19) удовлетворяет, как известно, функция распределения Ферми

$$f = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \epsilon_m}{kT}} + 1}, \quad (\text{VIII},20)$$

описывающая распределение частиц с нецелым спином, к числу которых относятся электроны.

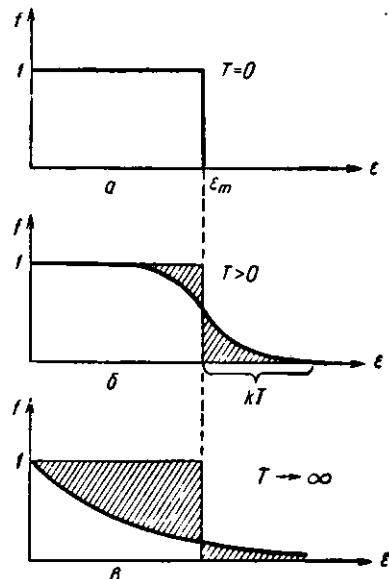


Рис. 103. Переход от статистики Ферми к статистике Больцмана

Теплоемкость электронного газа

При тепловом обмене свободных электронов с кристаллической решеткой изменение энергии отдельных электронов должно быть равно средней тепловой энергии kT . В тепловой обмен с решеткой могут вступить только

электроны, лежащие вблизи верхнего края полосы. Тепловой обмен приводит к разрыхлению тонкого поверхностного слоя толщиной kT , из которого электроны могут термически возбуждаться на более высокие незанятые уровни (рис. 104, ср. рис. 103, б). В пределах заполненной полосы электроны, обладающие большой кинетической энергией, не могут ни отдать свою энергию решетке, ни получить добавочную энергию, так как все ниже- и вышележащие электронные уровни заняты. Поэтому «горячий» электронный газ не может нагреть более холодную решетку.

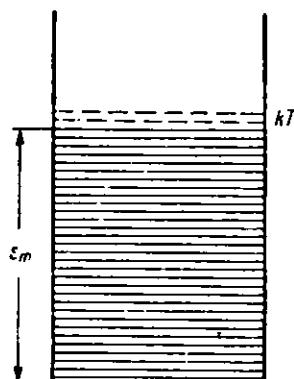


Рис. 104. К расчету теплоемкости электронного газа

Полагая, что электронные уровни располагаются с одинаковой плотностью, находим расстояние между соседними уровнями $\Delta\epsilon = \frac{e_m}{\frac{1}{2}N}$. Число электронных уровней в зоне термического разрыхления $\Delta N = \frac{kT}{\Delta\epsilon} = \frac{1}{2}N \frac{kT}{e_m}$. Энергия теплового возбуждения электронов на этих уровнях

$$\Delta W = \Delta N \cdot \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} N \frac{(kT)^2}{2e_m}. \quad (\text{VIII},21)$$

Отсюда электронная теплоемкость

$$C_e = \frac{3}{2} R \frac{kT}{e_m} = \gamma T, \quad (\text{VIII},22)$$

где

$$\gamma = \frac{3kR}{2e_m}.$$

Теплоемкость, получаемая по формуле (22), меньше значения, получаемого по теории идеального газа, на величину второго множителя kT/e_m . При комнатной температуре $kT \approx 0,03 \text{ эв}$, а $e_{\max} \approx 5-10 \text{ эв}$. Следовательно, при этой температуре электронная теплоемкость составляет небольшую долю от теплоемкости решетки; для одновалентных металлов $C_e \approx 1/100 C_a$, что соответствует опыту.

Если число электронных уровней в энергетической полосе в два раза меньше числа электронов, то все уровни заняты. Над верхним краем заполненной полосы нет свободных уровней. Электронная теплоемкость кристалла в этом случае равна нулю. Это имеет место в диэлектриках и полупроводниках.

Рассеяние электронных волн в кристалле

Электронные волны в кристалле, вообще говоря, должны рассеиваться. Возможны два типа рассеяния, соответствующие распространению коротких и длинных волн. Для кубического кристалла с длиной ребра элементарной ячейки a области коротких и длинных волн определяются соотношениями:

- 1) $\lambda < 2a$ (короткие волны);
- 2) $\lambda \geq 2a$ (длинные волны).

(VIII,23)

Если $\lambda < 2a$, то электронные волны, рассеянные центрами, образующими дискретную трехмерную периодическую структуру, будут интерфе-

зировать друг с другом. При прохождении в кристалле плоской монохроматической волны возникает интерференционная картина, состоящая из совокупности селективных максимумов. Положение и интенсивность интерференционных максимумов определяются симметрией и структурой кристалла, а также длиной волны и направлением распространения первичной волны. Этот случай соответствует интерференции рентгеновских лучей в кристаллах. Положение интерференционных максимумов определяется формулой Вульфа—Брэгга

$$\lambda = 2d \sin \theta, \quad (\text{VIII},24)$$

где d — межплоскостное расстояние, а θ — угол падения. Интенсивность максимумов определяется по формуле интенсивности дифракции электронов

$$I_e \approx a / F^2, \quad (\text{VIII},25)$$

в которой основным множителем является структурный множитель $|F|^2$. Формула (25) также аналогична формуле интенсивности рентгеновской дифракции I_r . Разница заключается в том, что в формуле (25) вместо атомного фактора f для рентгеновых лучей следует брать связанную с ним функцию

$$\frac{e^2}{2mv^2} \cdot \frac{1}{\sin^2 \theta} (Z - f), \quad (\text{VIII},26)$$

характеризующую рассеивающую способность электронов атомами.

Если $\lambda \geqslant 2a$, то электронные волны в кристалле не испытывают селективного отражения и кристалл можно рассматривать как сплошную среду. Этот случай аналогичен прохождению оптических лучей через кристаллические среды. Длинные электронные волны, проходя через вещество, испытывают рассеяние, аналогичное рассеянию света в мутных средах. Интенсивность первичной волны I_0 убывает по закону

$$I = I_0 e^{-\mu x}, \quad (\text{VIII},27)$$

где μ — коэффициент рассеяния и x — длина пути первичной волны в среде. Идеально правильная кристаллическая структура для длинных волн представляет однородную, абсолютно прозрачную среду. Коэффициент рассеяния волн в такой среде

$$\mu = 0. \quad (\text{VIII},28)$$

Искажения кристаллической структуры и неоднородности в распределении плотности рассеивающих центров, вызванные механическими деформациями кристалла, примесями и тепловым движением атомов, сделают кристалл в большей или меньшей степени мутным.

Найдем, какой скорости v_{rp} электронов соответствует граничная волна, разделяющая область коротких и длинных волн в кристалле с ребром ячейки $a = 3\text{\AA}$. Из закона де Броиля и условия (23)

$$v_{rp} = \frac{h}{2ma} = \frac{6,6 \cdot 10^{-37}}{10^{-37} \cdot 6 \cdot 10^{-8}} \approx 10^8 \frac{\text{см}}{\text{сек}}. \quad (\text{VIII},29)$$

Эта скорость соответствует кинетической энергии электронов $\sim 4 \text{ эв}$.

Свободные электроны металла, занимающие высшие энергетические уровни, имеют скорости $v \approx v_{rp}$. Соответствующие им волны являются короткими, и движение таких электронов в кристалле будет сопровождаться явлениями селективного отражения.

В электрическом поле свободные электроны участвуют также в направленном движении со скоростью v вдоль силовых линий поля, что соответ-

ствует возникновению в металле электрического тока. В поле с напряженностью

$$E = 1 \text{ в/см} \approx 3 \cdot 10^3 \text{ CGSE},$$

$$u = \frac{eE}{2mv} l = \frac{5 \cdot 10^{10} \cdot 3 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^{-27} \cdot 10^8} l \approx 10^7 l \frac{\text{см}}{\text{сек}}. \quad (\text{VIII},30)$$

При всех физически мыслимых значениях длины свободного пробега электрона в металле (по классической теории $l \sim 10^{-8}$ см, по квантовой теории $l \sim 10^{-6}$ см), скорость электронов в электрическом поле

$$u \ll v_{\text{гр}}. \quad (\text{VIII},31)$$

Этой скорости соответствуют длинные электронные волны, распространение которых сопровождается явлениями рассеяния на нарушениях и искажениях структуры.

Электропроводность металлов

Двойственная природа микрочастиц, сочетающих корпускулярные и волновые свойства, позволяет рассматривать одно и то же явление с разных точек зрения. Найдем рассеяние потока корпускул, проходящих через

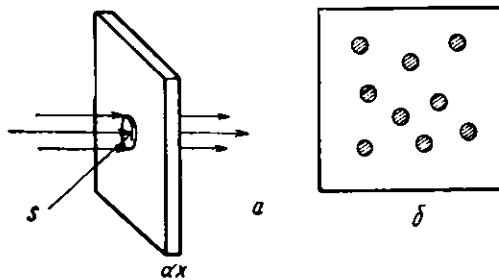


Рис. 105. К выводу закона рассеяния

среду, содержащую рассеивающие центры. Пусть n — плотность рассеивающих центров в единице объема. Возьмем тонкий слой среды толщиной dx (рис. 105, а); пусть S — площадь поперечного сечения потока корпускул. В облучаемом объеме содержится $dn = nSdx$ частиц. Если каждый центр представляет собой мишень для корпускул с радиусом сечения рассеяния r (рис. 105, б), то суммарная площадь сечений всех центров $dS =$

$= n\pi r^2 Sdx$. Длина свободного пробега l корпускулы равна толщине слоя, при которой суммарная площадь всех сечений рассеяния равна общей площади поперечного сечения. Из этого условия

$$l = \frac{1}{n\pi r^2}. \quad (\text{VIII},32)$$

Относительное уменьшение числа корпускул после прохождения слоя толщины dx будет

$$-\frac{dl}{l} = n\pi r^2 dx.$$

Откуда получаем закон рассеяния частиц

$$I = I_0 e^{-n\pi r^2 x} = I_0 e^{-\frac{x}{l}}. \quad (\text{VIII},33)$$

Сравнивая (33) с (27), находим выражение коэффициента рассеяния μ через длину свободного пробега корпускул l и эффективное сечение центров рассеяния

$$\mu = \frac{1}{l} = n\pi r^2. \quad (\text{VIII},34)$$

Введем в формулу удельного сопротивления металлов (7) коэффициент рассеяния

$$\rho = \frac{2mv}{ne^2} \frac{1}{l} = \frac{2mv}{ne^2} \mu. \quad (\text{VIII},35)$$

Для идеально правильного кристалла без примесей рассеяние обусловлено только нарушениями плотности распределения частиц из-за тепловых колебаний. Радиус сечения рассеяния определяется амплитудой тепловых колебаний частиц ξ

$$\mu_r = n\pi\xi^2.$$

Среднее значение упругой энергии осциллятора

$$\frac{1}{2}f\xi^2 = \frac{1}{2}kT,$$

где f — коэффициент квазиупругой силы. Следовательно,

$$\mu_r = \frac{n\pi kT}{f} = \frac{n\pi k}{aE} T, \quad (\text{VIII},36)$$

где E — модуль Юнга и a — период решетки.

Формулы (35) и (36) показывают, что удельное электросопротивление чистого металла является линейной функцией температуры. Это соответствует опыту. В металле с нарушенной в результате механических деформаций и наличия примесей структурой коэффициент рассеяния электронных волн складывается из трех частей:

$$\mu = \mu_{\text{диф}} + \mu_{\text{пр}} + \mu_r. \quad (\text{VIII},37)$$

При низких температурах рассеяние электронов обусловлено в основном первыми двумя членами в (37), объясняющими происхождение остаточного электросопротивления металлов.

§ 4. ЗОННАЯ ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛОВ

Энергетические зоны

Для свободно движущегося электрона в поле постоянного потенциала его кинетическая энергия постоянна и пропорциональна квадрату модуля волнового вектора

$$\epsilon = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{\hbar^2}{2m}k^2. \quad (\text{VIII},38)$$

Графическая зависимость ϵ от k выражается параболой (см. рис. 1, стр. 18). В кристаллической решетке потенциал является периодической функцией расстояния и только в среднем сохраняет постоянное значение. При движении электронов в периодическом поле, если $|k| > 2a$, наблюдается явление селективного отражения волн, и этому соответствует появление энергетических разрывов на кривой $\epsilon = \epsilon(k)$ (см. рис. 22, стр. 50). Квазинепрерывный электронный спектр кристалла разбивается на полосы разрешенных и запрещенных значений энергий. Направления волновых векторов k_1, k_2, \dots , соответствующих запрещенным значениям энергий, определяются выполнением условий, удовлетворяющих формуле Вульфа—Брэгга

$$k = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2d \sin \theta} = \frac{H}{2 \sin \theta}, \quad (\text{VIII},39)$$

где H — модуль вектора обратной решетки. Величины энергетических разрывов $\Delta\varepsilon_1, \Delta\varepsilon_2\dots$ пропорциональны квадратам модулей структурных амплитуд $|F_i|^2$ для соответствующих плоскостей кристалла.

Геометрию энергетических разрывов удобно изобразить в пространстве волновых векторов (k -пространство), тесно связанном, как показывает формула (39), с пространством обратной решетки кристалла. Выделим в кристалле какое-либо семейство плоскостей с миллеровскими индексами $\{hkl\}$, характеризуемых вектором обратной решетки H , модуль которого $H = \frac{1}{d}$ (рис. 106). Геометрическое место векторов k , удовлетворяющих закону Вульфа—Брэгга, в k -пространстве изобразится двумя параллельными плоскостями AA и BB , проходящими на расстоянии $\pm k_0 = \frac{H}{2} = \frac{1}{2d}$ от начала координат (рис. 107). Направление нормали к этим плоскостям параллельно вектору H . Если кристалл симметричен, то совокупность эквивалентных плоскостей $\{hkl\}$ образует форму. В k -пространстве каждой кристалли-

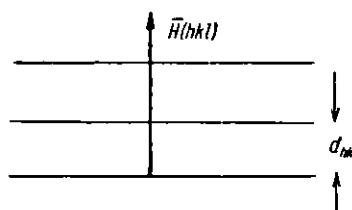


Рис. 106. Семейство плоскостей $\{hkl\}$ и вектор обратной решетки H

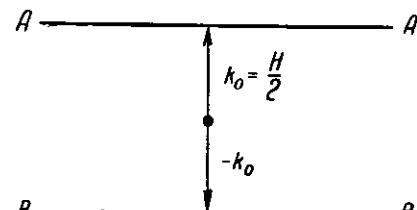


Рис. 107. Плоскости разрыва в k -пространстве

ческой форме $\{hkl\}$ соответствует подобная ей форма энергетических разрывов (зона), размеры которой определяются обратной величиной межплоскостного расстояния $1/d$. В кристалле при увеличении индексов плоскостей $\{hkl\}$ межплоскостные расстояния в общем уменьшаются и последовательные формы вкладываются одна в другую. В k -пространстве, при увеличении индексов, размеры зон увеличиваются и последовательные зоны охватывают одна другую. В соответствии с условиями погасания рентгеновских интерференций, с помощью которых структурные амплитуды распределяются на две группы: $F = 0$ и $F \neq 0$, первая зона для простой кубической решетки представляет куб, для кубической объемноцентрированной решетки — ромбический додекаэдр и для кубической гранецентрированной решетки — октаэдр, пересекаемый кубом (кубооктаэдр).

Электронный спектр металла и изолятора

Последовательные зоны в каком-либо кристалле могут пересекаться или не пересекаться друг с другом. В заполнении энергетических уровней отдельных зон также возможны два случая: уровни зоны заполнены электронными парами полностью или неполностью. Различные возможные типы энергетических спектров кристаллов показаны на рис. 108 и 109. Линия AA изображает верхнюю границу первой зоны, линия BB — дно второй зоны, горизонтальные линии — возможные электронные уровни, косые линии — области заполненных уровней. Случай рис. 108, a и b отвечают перекрытию зон, а случаи рис. 108, c и рис. 109 — энергетическим разрывам. В случаях рис. 108, a и c имеет место частичное заполнение первой зоны, а в случаях рис. 108, b и 109 — полное заполнение. Первые три типа энергетических спектров соответствуют кристаллам с металлическими

свойствами, так как непосредственно над заполненными уровнями находятся свободные уровни. При помещении такого кристалла в электрическое поле электроны, находящиеся у верхнего края заполненной области, могут разгоняться электрическим полем и переходить на более высокие уровни. При неупругих столкновениях такие электроны будут переходить на нижние свободные уровни и разница в энергиях при этих переходах выделяется в виде джоулева тепла. Случай рис. 109 отвечает изолятору. Первая энергетическая зона здесь полностью заполнена, а вторая зона, отделенная от первой энергетическим разрывом $\Delta E \gg kT$, полностью свободна. В кристалле с таким энергетическим спектром электрическое поле

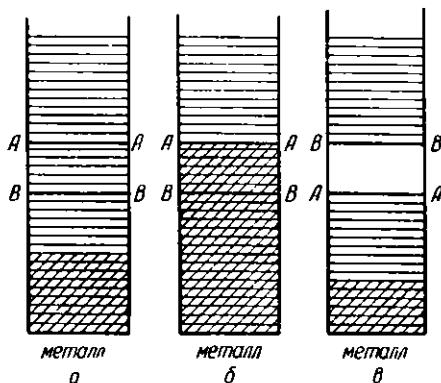


Рис. 108. Схема зон для металла

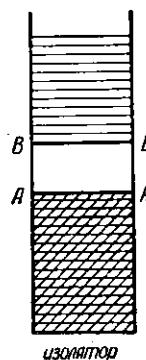


Рис. 109. Схема зон для изолятора

не может разгонять электроны. Такой кристалл будет обладать свойствами изолятора, хотя в нем так же, как и в металле, имеется значительный коллектив обобществленных электронов.

Электронный спектр полупроводников

Спектр полупроводника близок к спектру изолятора. Первая энергетическая зона полностью заполнена, а вторая, отделенная от первой, полностью пуста. Однако величина энергетического разрыва ΔE между зонами мала, значительно меньше, чем у изолятора, хотя и превосходит kT (рис. 110, a). За счет термического возбуждения, при обычной температуре, электроны из первой зоны не могут перебрасываться во вторую. Нагревание кристалла способствует перебросу некоторого числа электронов во вторую зону, благодаря чему кристалл приобретает способность проводить электрический ток.

При перебросе Δn электронов в верхнюю, ранее пустую зону, освобождается такое же число электронных уровней в нижней, ранее полностью заполненной зоне, которые можно рассматривать как «дырки» в энергетическом спектре кристалла. Перенос электричества в полупроводнике осуществляется как электронами, переброшенными в зону проводимости, так и «дырками» в заполненной зоне. В обоих случаях перенос заряда осуществляется электронами. Однако проводимость не полностью заполненной зоны следует рассматривать как перемещение дырок, которое соответствует движению частиц с эффективной массой и с зарядом, равным заряду электрона, но обратного знака. Таким образом, механизм проводимости полупроводника складывается из двух частей. В зоне проводимости

возникает Δn^- отрицательных электронов, а в заполненной зоне Δn^+ электронов с эффективным положительным зарядом. При термическом возбуждении электронов из нижней в верхнюю зону число носителей зарядов обоего типа одинаково $\Delta n^+ = \Delta n^-$. В общем случае это не обязательно, и могут иметься носители зарядов либо первого, либо второго типа, или с избытком первого или второго типа. Поэтому различают полупроводники Δn^+ -типа и Δn^- -типа. Экспериментально отличить эти два типа полупроводников можно по знаку постоянной Холла, то есть путем исследования прохождения тока в полупроводнике в магнитном поле.

Благодаря малости концентраций электронов и дырок электропроводность полупроводника определяется в первую очередь числом носителей тока. Это число увеличивается с повышением температуры. В отличие от металлов, электросопротивление полупроводника при нагревании уменьшается.

«Дырки» в энергетическом спектре кристалла не следует смешивать с атомными «дырками» — вакантными узлами атомной кристаллической

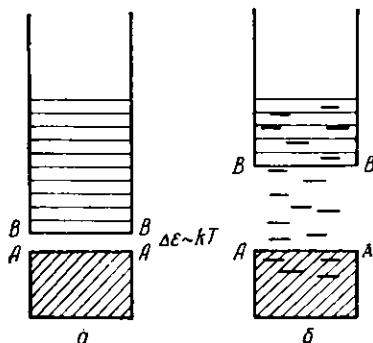


Рис. 110. Схема зон для полупроводника: а — с узкой щелью, б — с примесными уровнями

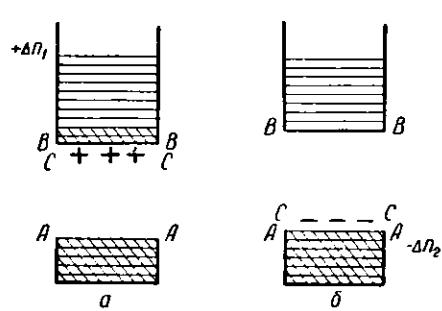


Рис. 111. Схема зон для полупроводника: а — электронного и б — дырочного типа

структурой, играющими большую роль в явлениях диффузии и самодиффузии атомов в кристаллах. Второй тип «дырок» связан с первым типом. Порча и нарушения атомной структуры кристалла, в том числе нарушения типа вакантных узлов и дислоцированных атомов за счет деформаций и примесей, немедленно скажутся в искажениях и появлении дефектов в картине энергетического спектра кристалла. Простейший вид искажений спектра можно изобразить в виде системы локальных энергетических уровней, которые накладываются на основной спектр кристалла. Часть локальных уровней, изображенных жирными штрихами на рис. 110, б, попадающая в область энергетического разрыва, представляет собой промежуточные энергетические ступеньки, на которых могут быть размещены или с которых могут быть взяты электроны.

Схема локальных уровней позволяет понять большую чувствительность электрических и оптических свойств полупроводников к нарушениям атомной структуры и к примесям и уяснить действие примесей. По химической природе следует различать два рода примесей, более или менее электротриципательных по сравнению с электроотриципательностью самого полупроводника. От этого зависит исход борьбы за электрон между атомами примесей и полупроводником. Примеси могут быть датчиками или, наоборот, ловушками электронов; часто называют такие примеси донорами или акцепторами электронов.

Рассмотрим атомы донорной примеси, которым соответствуют локальные уровни CC (рис. 111, а), расположенные вблизи дна зоны проводимости в пределах полосы термического возбуждения. Электроны с атомов доноров перейдут в зону проводимости и в результате возникнет проводимость Δn^- - или n -типа. Этот тип проводимости имеет место в окиси цинка. При прокалке ZnO в восстановительной атмосфере можно удалить небольшую часть атомов кислорода из решетки. В окиси цинка появятся нейтральные атомы цинка, которые путем диффузии распределяются в решетке. При нагревании такой окиси цинка возникает электронная проводимость, обусловленная передачей части электронов с атомов цинка, являющихся донорами, в зону проводимости.

Рассмотрим с другой стороны примесные атомы — акцепторы, которым соответствуют локальные уровни CC (рис. 111, б), расположенные вблизи верхнего края заполненной зоны в пределах полосы термического возбуждения. Часть электронов с заполненной зоны будет захвачена атомами примеси, что приведет к появлению некоторого количества дырок и к возникновению проводимости Δp^+ -типа. Этот тип проводимости имеет место в окиси меди. При нагревании CuO в окислительной атмосфере (в кислороде) некоторое количество кислорода поглощается кристаллом. Атомы кислорода, проникающие в решетку, являются акцепторами, и при нагревании обработанной указанным образом окиси меди забирают часть электронов из зоны проводимости, превращаясь в отрицательные ионы, благодаря чему возникает дырочная проводимость Δp^+ - или p -типа.

В полупроводниковых кристаллах элементов IVB-подгруппы (кремний, германий) атомы соседних элементов из IIIB- и VB-подгрупп могут входить в небольших количествах в кристалл, замещая атомы основного элемента и образуя твердый раствор замещения. Кремний образует такие растворы как с бором (IIIB-подгруппа), так и с фосфором (VB-подгруппа). Атомы элементов B-подгрупп, стоящих слева от IVB-подгруппы, имеющие недостаток валентных электронов, являются акцепторами, а атомы элементов, стоящих справа, имеющие избыток валентных электронов по сравнению с числом валентных уровней, являются донорами.

Электронный спектр ионного кристалла

Электронные формулы атомов лития и фтора таковы: $3Li\ 1s^2\ 2s^1$ и $9F1s^22s^22p^5$. Валентный электронный $2p^5$ -уровень атома фтора расположен ниже $2s^1$ -уровня лития. Это соответствует большей электроотрицательности атома фтора по сравнению с атомом лития. Поэтому $2s^1$ -электрон лития переходит на $2p$ -уровень фтора. Этот электронный переход соответствует образованию ионов Li^+ и F^- . В результате $2s$ -зона лития оказывается полностью пустой, а $2p$ -зона фтора — полностью заполненной (рис. 112). Так как эти зоны не перекрываются, то кристалл хлористого лития не обладает электронной проводимостью и является изолятором. При повышенных температурах в нем возникает проводимость ионного типа.

Электронный спектр металлов

Картина расщепления уровней натрия в зависимости от расстояния между атомами показана на рис. 113.

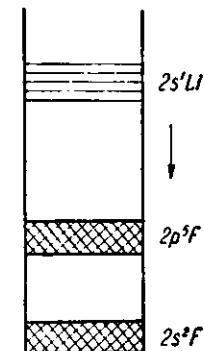


Рис. 112. Схема зон в кристалле LiF

Электронная формула атома натрия $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$; $3p$ -подгруппа не занята. $3p$ -уровень начинает расщепляться на больших расстояниях, чем $3s$ -уровень, так как $3p$ -состояние отвечает удалению электронов от ядра на большие расстояния, чем $3s$ -состояние. r_0 — расстояние между атомами в кристалле натрия. При этом происходит перекрытие $3s$ - и $3p$ -зон. Кристалл

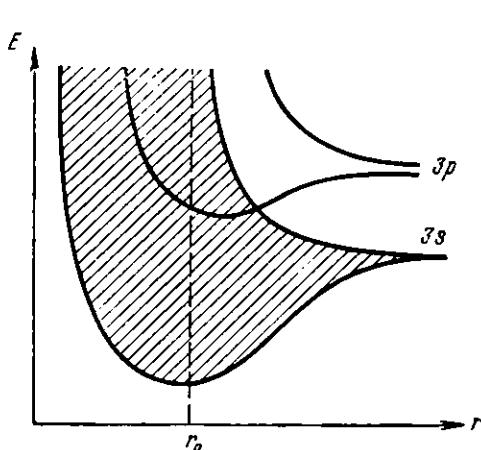


Рис. 113. Расщепление уровней натрия в зависимости от межатомного расстояния

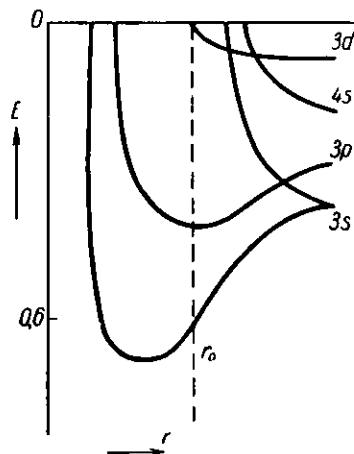


Рис. 114. Расщепление энергетических уровней меди

натрия должен обладать металлическими свойствами. На рис. 114 показана картина расщепления электронных уровней в меди ($29\text{Cu}3d^{10}4s^1$). $4s$ - и $4p$ -уровни расширяются раньше, чем $3d$. При $r = r_0$ $3d$ -полоса значительно уже s -и $4p$ -полос. В меди $3d$ -полоса полностью заполнена десятью электронами на атом. Поэтому в этой полосе имеется большая плотность уровней. В $4sp$ -полосе находится один электрон. Взаимное положе-

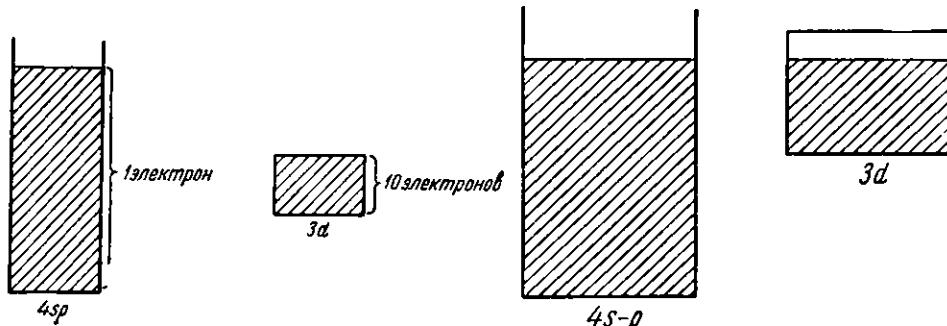


Рис. 115. Энергетические зоны в меди

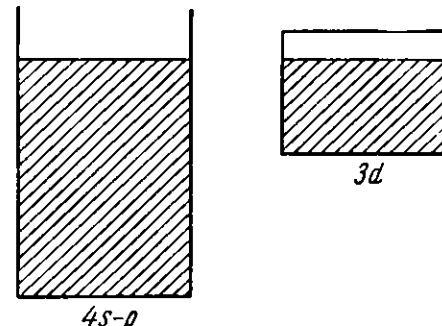


Рис. 116. Энергетические зоны в никеле

ние sp и d -зон в меди и их заполнение схематически показано на рис. 115. Ближайшим соседом меди является никель, имеющий на 1 электрон меньше и обладающий той же кристаллической структурой, что и медь. Схема зон для никеля изображена на рис. 116. Удаление одного электрона могло бы полностью освободить $4sp$ -зону, однако часть электронов просочится из $3d$ -зоны. Края заполненных уровней в обеих зонах будут находиться на одинаковой высоте. В $3d$ -зоне никеля возникнет «дырка». Из магнитных данных следует, что «дырка» в $3d$ -зоне никеля соответствует в среднем 0,6 электрона на атом. Поэтому степень заполнения $4sp$ -зоны никеля отве-

чает 0,6 электрона. Сравнительно небольшое различие в электронных спектрах никеля и меди связано с глубоким различием их физических свойств. Эти различия в основном следующие.

1. Кристалл меди диамагнетен, а кристалл никеля ферромагнетен. Ферромагнетизм никеля, кобальта и железа объясняется неполным заполнением $3d$ -зоны и положительностью знака обменного интеграла (см. гл. X, § 4). Некомпенсированный магнитный момент спинов $3d$ -электронов лежит в основе ферромагнетизма. У меди благодаря полному заполнению $3d$ -зоны происходит полная компенсация магнитных моментов, что и обусловливает диамагнитные свойства меди.

2. Электрическое сопротивление никеля в 14 раз больше, чем меди. Это увеличение электросопротивления никеля и других переходных металлов объясняется уменьшением длины свободного пробега электронов при столкновениях из-за дополнительной возможности переходов электронов проводимости не только в пределах одной зоны, но также из одной зоны в другую.

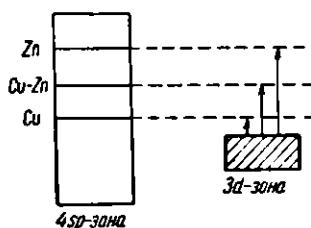


Рис. 117. Заполнение $4(s-p)$ -зоны меди в зависимости от содержания цинка

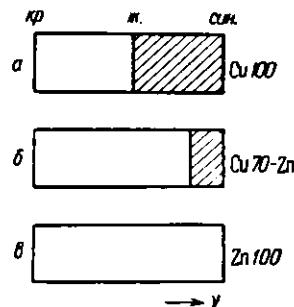


Рис. 118. К объяснению цвета сплавов меди с цинком (латуни)

3. При высоких температурах теплоемкость никеля и других переходных металлов превышает значение, получаемое по закону Дюлонга и Пти, хотя теплоемкости решетки у этих металлов и у металлов группы меди одинаковы. Это различие обусловлено различием в электронных теплоемкостях. У никеля и других переходных металлов с неполностью заполненной d -зоной возможно термическое возбуждение d -электронов. Значительная плотность состояний в d -зоне приводит к возможности возбуждения значительного числа электронов.

Зонная энергетическая схема позволяет понять некоторые закономерности в цвете сплавов. В сплавах медь — цинк цвет меняется от красного («медного») для чистой меди через желтый для сплавов промежуточной концентрации до металлического серо-белого у цинка. Увеличение концентрации цинка сопровождается увеличением концентрации электронов проводимости, так как медь одновалентна, а цинк — двухвалентен. На рис. 117 показано изменение степени заполнения $4(s-p)$ -зоны в зависимости от концентрации сплава. Положим, что поглощение света в меди происходит за счет перехода электронов из d -полосы на свободный уровень ($s-p$ -зоны). Энергия этого кванта показана маленькой стрелкой и соответствует желтой части спектра. Поэтому все кванты с меньшей длиной волны могут вызывать этот переход и поглощаться. На рис. 118 поглощающаяся часть падающего белого спектра показана штриховкой. Участок спектра с более длинными волнами не будет поглощаться (рис. 118, a) и, отражаясь и рассеиваясь на поверхности меди, придаст ей красноватый оттенок. При до-

савлении цинка и повышении уровня заполнения ($s - p$)-зоны граница поглощаемых длин волн смещается в синюю часть спектра (рис. 118, б). При составе 70% Cu + 30% Zn в сплаве поглощаются кванты, соответствующие синей области спектра, и цвет сплава становится желтоватым. Наконец, в цинке граница поглощения смещается в ультрафиолетовую область (рис. 118, в) и весь видимый участок спектра отражается и рассеивается. Поэтому металлический цинк, как и многие другие металлы, бесцветный.

§5. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В сплавах одновалентных меди, серебра и золота с элементами В-подгрупп, обладающими большими валентностями, наблюдается появление ряда типичных фаз, называемых электронными соединениями. Подобно многим металлическим соединениям, электронные соединения дают более или менее широкие области растворимости (гл. VI, § 3).

В отличие от ионных или ковалентных соединений, в которых для возникновения одинакового типа структуры необходимо, чтобы стехиометрия соединений была одинакова, в электронных соединениях это не обязательно. Однаковые по структуре фазы возникают при некоторых определенных концентрациях электронного газа. Атомные концентрации при этом различны. Для определения электронной концентрации нужно знать, сколько электронов отдает в общий коллектив атом того или другого металла. Для элементов В-подгрупп такими электронами можно считать электроны s - и p -подгрупп, число которых совпадает с основной валентностью соответствующего элемента. У переходных металлов (железо,cobальт, никель), имеющих незаполненные d -уровни, при определении электронных концентраций вклад соответствующих атомов следует считать равным нулю. Это существенно расходится с химической валентностью этих элементов, проявляемой ими в соединениях с атомами металлоидов. Физически такое поведение атомов переходных металлов можно объяснить стремлением заполнить свободные уровни в d -зоне. В табл. 47 приведены значения электронных паяв, вносимых атомами соответствующих элементов в общий коллектив электронов при образовании электронных соединений.

Таблица 47

Электронные пай металлов при образовании электронных соединений

Подгруппа	Металлы	Электронный пай	Химическая валентность
VIIIA	Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, Os	0	
IB	Cu, Ag, Au	1	1
IIB	Be, Mg, Zn, Cd, Hg	2	2
IIIB	Al, Ga, In	3	3
IVB	Si, Ge, Sn	4	4
VB	P, As, Sb	5	5

В рассматриваемых сплавах увеличение атомной концентрации второго компонента сопровождается увеличением концентрации электронов. В k -пространстве заполненные электронные уровни изображаются точками, лежащими внутри сферы радиуса k_{\max} , соответствующего $\varepsilon_{\max} = \frac{h^2}{8\pi} n^2$ (сфера

Ферми). Увеличение электронной концентрации приводит к увеличению радиуса сферы заполненных уровней. Наличие плоскостей энергетических разрывов, образующих зоны в виде многогранников, может привести к пересечению сферы заполненных уровней с поверхностями многогранников. Это будет означать необходимость перехода части электронов в следующую энергетическую зону вследствие заполнения предыдущей зоны. В результате энергетического разрыва $\Delta\varepsilon$ на границе зон (рис. 119) переход в следующую зону сопровождается скачкообразным увеличением кинетической энергии электронов, что приводит к понижению устойчивости данной фазы. Возьмем фазу с другой структурой. Если емкость первой зоны этой фазы больше и в ней возможно размещение всех электронов проводимости сплава, то вероятен переход к этой структуре. Найдем емкости первых энергетических зон для различных электронных соединений.

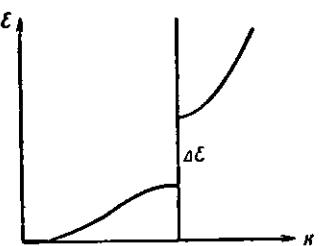


Рис. 119. Энергетический скачок на границе зоны

Гранецентрированная кубическая структура (α -фаза)

Структурная амплитуда имеет вид

$$F(h \ k \ l) = 1 + \cos \pi (h + k) + \cos \pi (k + l) + \cos \pi (l + h). \quad (\text{VIII},40)$$

Отсюда видно, что

$$F(h \ k \ l) \neq 0 \quad (\text{VIII},41)$$

только при условии, когда h, k, l — несмешанные, то есть одновременно все 3 индекса либо четные, либо нечетные. Последовательные отражения для α -фазы имеют следующие индексы: 111, 200, 220... Рассматривая эти индексы как координаты точек в обратной решетке, приходим к объемно-центрированной кубической структуре. Для нахождения зон нужно привести векторы обратной решетки H из какого-либо узла и, так как $k_n = \frac{1}{2}d = H/2$, разделить их пополам и провести перпендикулярные плоскости. Первая зона представляет собой комбинацию октаэдра {111} и куба {200}, то есть кубооктаэдр. Объем первой зоны, отнесенный к одному узлу,

$$v_3 = \frac{1}{2} \frac{8}{a^3} = \frac{4}{a^3}. \quad (\text{VIII},42)$$

Радиус сферы, вписанный в первую зону и касающийся октаэдрических граней, будет

$$R = \frac{1}{2} \frac{\sqrt[3]{3}}{a}.$$

Объем этой сферы

$$v_{\text{сф}} = \frac{4}{3} \pi R^3 = \frac{\pi \sqrt[3]{3}}{2a^3}. \quad (\text{VIII},43)$$

Число электронных состояний, размещающихся в первой зоне, равно объему сферы. Концентрация электронов проводимости n_e в сплаве, отнесенная к числу атомов n_a , равна удвоенному отношению объемов

$$\frac{n_e}{n_a} = 2 \frac{v_{\text{сф}}}{v_3} = 2 \frac{\pi \sqrt[3]{3}}{8} = 1,36, \quad (\text{VIII},44)$$

так как каждый электронный уровень занимается двумя электронами. Это отношение хорошо соответствует опыту и указывает предел растворимости в твердом а-растворе.

Объемноцентрированная кубическая структура (β -фаза)

Структурная амплитуда имеет вид

$$F(h k l) = 1 + \cos \pi(h + k + l), \quad (\text{VIII},45)$$

$$F(h k l) \neq 0 \text{ при } h + k + l = 2n. \quad (\text{VIII},46)$$

Последовательность индексов hkl для непогашенных отражений: 110, 200, 211, 220, 310 в обратном пространстве образует гранецентрированную решетку. Первая зона в гранецентрированном кубе ограничена плоскостями ромбического додекаэдра {110}. Объем первой зоны, отнесенный к одному узлу,

$$v_3 = \frac{1}{4} \frac{8}{a^3} = \frac{2}{a^3}. \quad (\text{VIII},47)$$

Радиус вписанного шара

$$R = \frac{2}{a} \frac{\sqrt{2}}{4} = \frac{1}{a} \sqrt{\frac{2}{2}},$$

а объем сферы

$$v_{\text{сф.}} = \frac{4}{3} \pi R^3 = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{1}{a^3} \frac{2}{2} = \frac{2\pi}{a^3} \frac{2}{2}. \quad (\text{VIII},48)$$

Отсюда электронная концентрация

$$\frac{n_e}{n_a} = 2 \frac{v_{\text{сф.}}}{v_3} = \frac{\pi \frac{2}{2}}{\frac{2}{a^3}} = 1,48, \quad (\text{VIII},49)$$

что близко к значению $\frac{3}{2}$, найденному из опыта.

γ -Фаза имеет кубическую решетку с 52 атомами на ячейку. Структура γ -фазы весьма близка к сверхструктуре β -фазы и получается небольшим искажением последней.

Структурные амплитуды $F(hkl)$ для γ -фазы по рентгеновским данным

$h k l$	110	200	211	220	310	220	321	400	330	411
$F(hkl)$	0,32	0	0,32	0	0,32	2,68	1,05	0	8,85	5,63

Наибольшей отражающей способностью обладают плоскости {320} и {411}, которые образуют зону в виде 36-гранника, близкого к сфере. Подсчет объема зоны дает $v_3 = 90$ электронов, а объема сферы — $v_{\text{сф.}} = 80$ электронов, что соответствует опыту. Из эксперимента $\frac{n_e}{n_a} = \frac{21}{13} = 1,62$. При 52 атомах в ячейке это отвечает предельной концентрации в 84 электрона.

Гексагональная плотная упаковка (ϵ -фаза)

Расчет емкости первой зоны дает предельную концентрацию $n_e/n_a = 1,74$, а опыт показывает $n_e/n_a = \frac{7}{4} = 1,75$.

ГЛАВА IX

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

§ 1. КЛАССИФИКАЦИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ПО ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ

Классификация по типу проводимости

Ввиду важной роли электронов в определении физико-химических свойств вещества целесообразно подразделить все твердые тела на две основные группы, принципиально отличающиеся друг от друга по виду электронного энергетического спектра: металлы и неметаллы. К неметаллам отнесем вещества с конечной величиной энергии активации валентных электронов $\Delta E > 0$, а к металлам — вещества, у которых $\Delta E = 0$.

Металлы являются хорошими электронными проводниками и характеризуются наименьшими величинами удельного электросопротивления. Электропроводность металла падает с повышением температуры.

У неметаллов валентная зона заполнена, а зона проводимости полностью свободна. При низкой температуре вещество ведет себя как изолятор. С повышением температуры происходит термическое возбуждение. Часть валентных электронов переходит в зону проводимости и появляется электронная проводимость. Электропроводность очень быстро, по экспоненциальному закону, растет с температурой. Вещество становится полупроводником. Электропроводность полупроводника, обусловленная температурой, называется собственной электропроводностью.

Электропроводность неметалла также чрезвычайно чувствительна к примесям. При отсутствии примесей, если ширина запрещенной зоны ΔE достаточно велика по сравнению с kT , вещество ведет себя как изолятор. Введением специальных примесей или созданием нарушений атомной структуры можно образовать локальные энергетические уровни, частично заполняющие запрещенную зону. Расположение и число уровней определяется характером нарушений, природой примесей и их концентрациями. В примесных полупроводниках могут иметь место: а) захват части валентных электронов на примесные уровни, б) переход электронов с этих уровней в зону проводимости, в) оба процесса одновременно. Во всех этих случаях возникает электронная проводимость. Если преобладает первый процесс, то механизм проводимости называется дырочным (*p*-тип), а если второй, то электронным (*n*-тип). Электропроводность полупроводника, обусловленная примесями, называется примесной.

Помимо электронной проводимости, в неметаллах возможна еще ионная проводимость. Ионная проводимость может иметь место в гетерополярных веществах при высоких температурах, когда достаточно велика скорость диффузии. Электропроводность в этом случае, так же как у полупровод-

ников, экспоненциально возрастает с температурой. Ионная проводимость твердых электролитов, как и растворов, сопровождается электролизом. Электронные и ионные проводники называют соответственно проводниками I и II рода.

Электропроводность твердых тел в зависимости от их физико-химической природы (состава, атомно-электронной структуры) и условий опыта (температура и т. д.) изменяется в широких пределах (табл. 48).

Таблица 48

Удельное сопротивление некоторых твердых тел (в ом/см)

Изоляторы и полупроводники	ρ	Металлы	ρ
Парафиновый воск	$3 \cdot 10^{18}$	Висмут	$1,2 \cdot 10^{-4}$
Сера 70° С	$4 \cdot 10^{15}$	Теллур	$2 \cdot 10^{-5}$
Кварц	$1,2 \cdot 10^{14}$	Свинец	$2 \cdot 10^{-5}$
Алмаз	$10^{12} - 10^{13}$	Железо	$1,2 \cdot 10^{-5}$
Кремний	$\sim 10^3$	Алюминий	$3,2 \cdot 10^{-6}$
Германий	~ 10	Серебро	$1,7 \cdot 10^{-6}$
Графит	$3 \cdot 10^{-3}$	Сверхпроводники	0

Отношение электросопротивлений лучших изоляторов и лучших проводников выражается астрономическим числом $\sim 10^{24}$. Некоторые металлы при низких температурах переходят в сверхпроводящее состояние и их сопротивление становится равным нулю. Указанное отношение в этом случае равно бесконечности.

Классификация диэлектриков

Неметаллы при достаточно низких температурах и в относительно слабых электрических полях, меньших электрической прочности вещества, ведут себя как изоляторы (диэлектрики).

При помещении в электрическое поле они не проводят ток, однако в их атомно-электронной структуре и электрическом состоянии поле вызывает ряд существенных изменений, называемых электрической поляризацией. Поляризация P измеряется суммарным моментом единицы объема тела

$$P = \sum_i p_i, \quad (\text{IX},1)$$

где p_i — элементарный электрический момент частиц вещества.

Диэлектрические свойства характеризуются диэлектрической проницаемостью ϵ (или восприимчивостью η), связанной с индукцией D , полем E и поляризацией P соотношениями

$$\bar{D} = \epsilon \bar{E} = \bar{E} + 4\pi \bar{P}, \quad (\text{IX},2)$$

откуда

$$\epsilon = 1 + 4\pi \frac{P}{E} = 1 + 4\pi \eta. \quad (\text{IX},3)$$

Диэлектрическая проницаемость определяется по изменению емкости конденсатора при заполнении его диэлектриком. В ряде случаев важно получение веществ, обладающих большими значениями диэлектрической проницаемости. Как видно из (2), это зависит от способности тела поляризоваться.

В молекулах и кристаллах, содержащих гетерополярные атомы, имеются постоянные элементарные электрические моменты. Величина элементарных моментов зависит от разницы электроотрицательностей и межионных расстояний. Величина результирующего момента определяется симметрией и структурой кристалла. Кристалл можно рассматривать как упорядоченную систему или системы диполей, если в элементарной ячейке содержится больше одного диполя. Результирующий момент равен геометрической сумме моментов трансляционно одинаковых подрешеток диполей, которые можно выделить в структуре кристалла. В кристаллах с центром симметрии результирующий момент равен нулю, хотя элементарные моменты могут быть значительны (например, ионные кристаллы типа Na^+Cl^-). В кристаллах без центра симметрии результирующий момент может быть отличен от нуля. Такие кристаллы обладают постоянной поляризацией. Назовем их **электретами**. Электреты представляют собой аналоги постоянных магнитов. Обнаружить электретное состояние труднее, чем спонтанное намагничение, так как электрически заряженные частицы и ионы из окружающей среды притягиваются электретом и компенсируют поляризационные заряды на его поверхности.

Электретами первоначально были названы некоторые аморфные вещества, в которых постоянная поляризация вызывалась искусственно специальной обработкой. В аморфных веществах, содержащих полярные группы (например, некоторые смолы), результирующий момент равен нулю вследствие хаотичности структуры. Ориентированное расположение молекул можно осуществить, если расплавленную смолу поместить в электрическое поле. Зафиксировать поляризованное состояние можно охлаждением смолы в электрическом поле. Искусственные аморфные электреты в результате подобной термоэлектрической обработки были получены Эгучи (1925).

При изменении температуры кристалла межатомные расстояния и валентные углы изменяются вследствие теплового расширения. В кристаллическом электрете это приводит к изменению величины поляризации. Это явление называется пироэлектричеством, а соответствующие кристаллы — **пироэлектрами**. Пироэлектричество может наблюдаться во всех электретах. Пироэлектрики и электреты составляют одну группу твердых тел. Состояние поляризации кристаллов изменяется вследствие механических деформаций (пьезоэлектричество). Пьезоэлектрический эффект можно вызвать также у некоторых кристаллов, не обладающих постоянной поляризацией. Группа **пьезоэлектриков** значительно шире, чем группа электретов. К группе электретов относятся также кристаллы, в которых направление поляризации легко изменяется в слабых электрических полях. Такие вещества, аналогичные мягким ферромагнитным материалам, получили название **сегнетоэлектриков**. Сегнетоэлектрическое состояние легко разрушается за счет изменения температуры. Сегнетоэлектрик при этом переходит в неполяризованное паразадвигательное состояние. **Антисегнетоэлектрами**, аналогичными антиферромагнетикам, называют вещества, в которых при изменении температуры самопроизвольно возникает упорядоченное расположение элементарных дипольных моментов с полной компенсацией результирующих моментов отдельных подрешеток кристалла.

§ 2. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ И ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ

Поляризуемость атомов и ионов

В свободном атоме или ионе центр тяжести электронного облака, усредненного по времени, совпадает с ядром. Электрический момент атома равен нулю. Внешнее электрическое поле \vec{E} вызывает смещение электронного

облака относительно ядра и индуцирует в атоме электрический момент \vec{p}_i . Величина момента зависит от напряженности поля и деформируемости электронной оболочки, определяемой соотношением напряженностей внешнего поля и внутреннего атомарного поля. Поле, действующее на электрон в атоме водорода,

$$E_n = \frac{e}{a_0^3} \approx 6 \cdot 10^9 \frac{e}{cm}.$$

Напряженность этого поля значительно больше напряженности практически достичимых полей, которые можно считать слабыми по сравнению с атомарными полями. Электрический момент атома в слабом поле с достаточной точностью можно принять пропорциональным напряженности поля

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}. \quad (IX,4)$$

Коэффициент α называется поляризуемостью атома и имеет размерность объема.

Атомную поляризуемость можно найти, задавшись моделью атома. В классической модели связанные электроны рассматриваются как гармонические осцилляторы, собственные частоты которых ω определяются формулой (I, 130), где $f = k_q$ — коэффициент квазиупругой силы q -го электрона. В электрическом поле E электрон смещается из положения равновесия на x_q . Величина смещения определяется выражением

$$eE = k_q x_q = m\omega_q^2 x_q. \quad (IX,5)$$

Из (4) и (5) находим вклад в поляризуемость атома, вносимый q -м электроном

$$\alpha_q = \frac{p_q}{E} = \frac{ex_q}{E} = \frac{e^2}{k_q} = \frac{e^2}{m\omega_q^2}. \quad (IX,6)$$

Поляризуемость атома равна сумме поляризуемостей всех его электронов

$$\alpha = \sum \alpha_q = \frac{e^2}{m} \sum \frac{1}{\omega_q^2}. \quad (IX,7)$$

В этой сумме основную роль играют валентные электроны, принадлежащие к наиболее легко деформируемой части электронной оболочки. Коэффициент квазиупругой связи для атома водорода $k = e^2/a_0^3$ (см. задачу 1 в конце главы). Поляризуемость атома водорода

$$\alpha_H = a_0^3 = 0,15 \cdot 10^{-24} cm^3$$

пропорциональна атомному объему и по порядку величины соответствует опытным данным (см. табл. 52, стр. 245).

В переменном электрическом поле частоты ω связанные электроны совершают вынужденные колебания, амплитуда которых зависит от резонансного множителя (задача 2).

$$\alpha_q = \frac{e^2}{m} \frac{1}{\omega_q^2 - \omega^2}. \quad (IX,8)$$

Поляризуемость атома в этом случае определяется формулой

$$\alpha = \frac{e^2}{m} \sum \frac{1}{\omega_q^2 - \omega^2}, \quad (IX,9)$$

переходящей в (7) при $\omega \rightarrow 0$.

Поляризуемость молекул и кристаллов

В гомополярных молекулах и кристаллах механизм поляризуемости аналогичен электронному механизму поляризуемости атомов. В первом приближении поляризуемость неполярного вещества равна сумме атомных поляризуемостей.

В гетерополярных молекулах, содержащих ионы, имеются собственные дипольные моменты p_i , которые можно отнести к отдельным связям. Собственный дипольный момент молекулы p_0 равен векторной сумме составляющих моментов

$$\bar{p}_0 = \sum \bar{p}_i.$$

Если гетерополярную молекулу или кристалл, содержащий такие молекулы, поместить в электрическое поле, могут иметь место три механизма поляризуемости:

- 1) электронная поляризуемость атомов и ионов, составляющих молекулу или кристалл;
- 2) ионная поляризуемость, связанная с раздвижением противоположно заряженных ионов в поле;
- 3) ориентационная поляризуемость, связанная с поворотом молекул в электрическом поле. Соответственно этому поляризуемость в общем случае можно представить в виде суммы трех членов

$$\alpha = \alpha_{эл} + \alpha_{ион} + \alpha_{ор}. \quad (\text{IX},10)$$

В разных веществах могут действовать разные механизмы поляризации. Так, в ионных координационных кристаллах действуют только два первых механизма поляризации, в неполярных веществах — только электронный механизм.

Поляризация ионного смещения

Возьмем двухатомную гетерополярную молекулу $A^+ B^-$ с зарядами ионов $\pm e$ и с собственным дипольным моментом $p_0 = e \cdot r_0$, где r_0 — равновесное расстояние между ионами. В электрическом поле, параллельном оси молекулы, расстояние между ионами увеличивается, что приведет к увеличению дипольного момента. Ионную поляризуемость молекулы определим по формуле (6), в которую нужно ввести приведенную массу молекулы

$$\alpha_{ион} = \frac{e^2}{k_i} = \frac{e^2}{\omega^2} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right), \quad (\text{IX},11)$$

где M_1 и M_2 — массы ионов, k_i — коэффициент квазиупругой связи ионов в молекуле, ω — частота собственных колебаний молекулы. Из потенциала вида (VII, 6) при $m = 1$ находим

$$k_i = -\frac{dF}{dr} = \frac{d^2U}{dr^2} = \frac{a}{r^3} \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{n-1} (n+1) - 2 \right].$$

Вблизи положения равновесия для $a = e^2$ получим

$$k_i = \frac{e^2}{r_0^3} (n-1).$$

Вводя это в выражение поляризуемости, находим

$$\alpha_{ион} = \frac{r_0^3}{n-1}. \quad (\text{IX},12)$$

Поляризуемость ионного смещения пропорциональна кубу межатомного расстояния и убывает с возрастанием степени потенциала отталкивания.

В ионном кристалле, помещенном в электрическое поле, также возникает поляризация ионного смещения, так как подрешетки катионов смешиваются относительно подрешеток анионов. Для бинарного кристалла, например кристалла типа NaCl, поляризуемость можно определить по формуле (11), если положить равным частоте остаточных лучей, соответствующей частоте собственных колебаний ионов в кристалле. Поляризуемость единицы объема кристалла получим, если умножим (11) на число пар ионов, содержащихся в 1 см³. В кристалле типа NaCl на два иона приходится объем, равный 2r³, где r — расстояние между ближайшими ионами. Отсюда ионная поляризуемость единицы объема такого кристалла будет

$$n_0 \sigma_{\text{ион}} = \frac{e^2}{2\omega^2 r^3} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right). \quad (\text{IX},13)$$

Ориентационная поляризация

Потенциальная энергия диполя в электрическом поле

$$U = -p_0 E \cos \alpha$$

уменьшается при ориентации диполей параллельно полю. Поляризация вещества, связанная с ориентационной поляризуемостью, определяется выражением

$$p_{\text{ор}} = n_0 p_0 \overline{\cos \alpha}, \quad (\text{IX},14)$$

где $\overline{\cos \alpha}$ — среднее значение косинуса угла между диполем и полем. Ориентирующему действию поля препятствует тепловое движение. Среднее значение косинуса определяется функцией Ланжевена $L(x)$ (гл. X, § 3)

$$\overline{\cos \alpha} = L(x) = \operatorname{ctg} x - \frac{1}{x}, \quad (\text{IX},15)$$

где

$$x = \frac{p_0 E}{kT}.$$

Оценим значение x . Энергия диполя с моментом $p_0 = 10^{-18}$ CGSE в поле напряженности $E = 18000$ в/см = 60 CGSE/см будет $p_0 E = 6 \cdot 10^{-17}$ эрг. Средняя тепловая энергия молекулы при комнатной температуре $\frac{3}{2} kT \sim 6 \cdot 10^{-14}$ эрг. Отсюда $x \sim 10^{-3}$. При $x < 1$ функция Ланжевена хорошо аппроксимируется линейным членом

$$\cos \theta = L(x) \approx \frac{1}{3} x.$$

Подставляя это значение в (14), находим ориентационную поляризацию

$$p_{\text{ор}} = \frac{n_0 p_0^2}{3kT} E \quad (\text{IX},16)$$

и соответствующую ей ориентационную поляризуемость

$$\sigma_{\text{ор}} = \frac{p_0^2}{3kT}. \quad (\text{IX},17)$$

Поляризация вещества, связанная с ориентацией молекул, в отличие от электронной поляризации, сильно зависит от температуры и возрастает с понижением температуры.

Формула (16) получена в предположении свободного вращения молекул, что возможно для газов и жидкостей. В кристаллах вследствие значи-

тельного молекулярного взаимодействия возможности вращения затруднены, особенно при низких температурах. На рис. 120 показано изменение диэлектрической постоянной твердого сероводорода в зависимости от температуры. Понижение температуры приводит к значительному росту ϵ , а следовательно и поляризуемости, определяющей значение ϵ . Этот рост связан с действием ориентационного механизма поляризуемости, так как молекулы сероводорода обладают значительным собственным дипольным моментом. При 105°К наблюдается резкое падение ϵ до значений, соответствующих электронной поляризуемости. Это падение обусловлено «замораживанием» ориентации диполей в кристалле. Небольшие скачки ϵ при более высоких температурах связаны со структурными изменениями кристалла.

Затруднение свободного вращения и возможность только дискретных ориентаций диполей не изменяет вида температурной зависимости поляризуемости. Положим, что диполь может иметь только две ориентации: а) параллельно и б) антипараллельно полю. Вероятность заполнения этих положений определяется множителем Больцмана.

$$\frac{n_a}{n_b} = e^{\frac{2p_0 E}{kT}} = e^x.$$

Отсюда

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{n_a - n_b}{n_a + n_b} = \frac{e^x - 1}{e^x + 1} \approx \frac{1}{2} x = \frac{p_0 E}{kT} \quad (\text{при } x \ll 1).$$

Поляризация, связанная с преимущественной ориентацией диполей параллельно полю, будет

$$P_{\text{оп}} = \frac{n_b p_0 E}{kT},$$

что с точностью до численного множителя совпадает с (16).

Внутреннее поле

На поверхности поляризованного диэлектрика имеются поверхностные заряды, плотность которых равна нормальному компоненту вектора поляризации P

$$\sigma = P_n.$$

Знак заряда отрицателен в точках входа вектора поляризации в диэлектрик и положителен в точках его выхода. Поляризация усиливает поле в диэлектрике, что способствует возрастанию моментов элементарных диполей и поляризации в целом. Заряды на внешней поверхности диэлектрика уменьшают поле в диэлектрике и оказывают деполяризующее действие. Определение внутреннего поля, действующего на частицы диэлектрика, необходимо для выяснения его электрических свойств и поведения в электрическом поле.

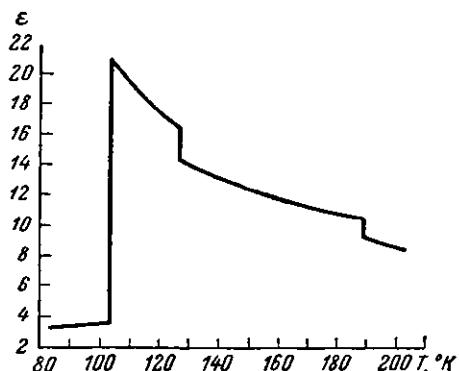


Рис. 120. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости твердого сероводорода при частоте 5 кгц

Деполяризующее поле

Возьмем диэлектрик в форме плоскопараллельной пластины и поместим в однородное электрическое поле E , перпендикулярное к поверхности пластиинки (рис. 121, а). Под влиянием поля диэлектрик поляризуется. Заряды элементарных диполей в диэлектрике взаимно компенсируют друг друга, за исключением зарядов на наружной поверхности. Поверхностные заряды, расположенные на плоскости, создадут электрическое поле напряженности $2\sigma = 2\pi P$. Поля двух противоположно заряженных плоских

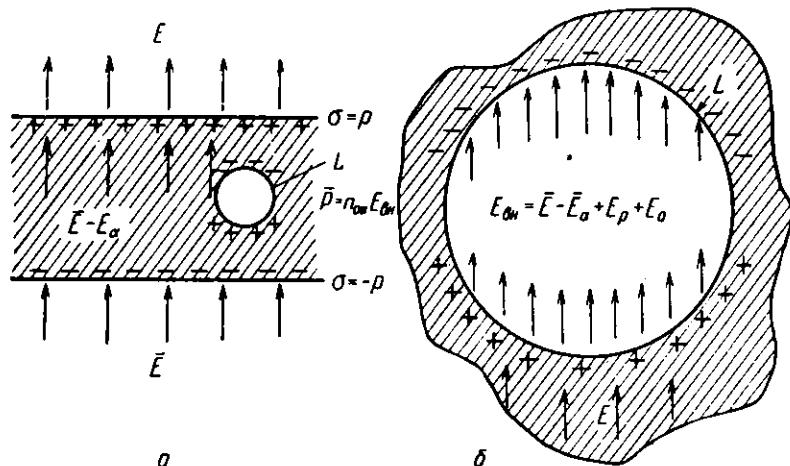


Рис. 121. Поляризация диэлектрика в однородном электрическом поле:
а — электрические поля внутри диэлектрика (E — внешнее поле, E_d — деполяризующее поле поверхностных зарядов на внешних поверхностях диэлектрика); б — поле внутри полости в диэлектрике (E_p — поляризующее поле зарядов на поверхности полости, E_a — поле диполей, заключенных внутри полости)

поверхностей вне диэлектрика компенсируют друг друга. Внутри диэлектрика они складываются и создают деполяризующее поле

$$E_d = -4\pi P,$$

компенсирующее поле поляризации.

Деполяризующее поле зависит от формы образца и направления поляризации. Однородная поляризация возможна для образцов, имеющих форму эллипсоида, включая и его предельные формы. Если E параллельно оси

Таблица 49

Деполяризующий фактор для образцов разной формы

Форма образца	Направление поля	ℓ_1/ℓ_{\perp}	γ
Тонкая пластинка	плоскости пластиинки	0	4π
Длинный круглый цилиндр	оси цилиндра	0	2π
Шар	произвольное	1	$4\pi/3$
Длинный круглый цилиндр	оси цилиндра	∞	0
Тонкая пластинка	плоскости пластиинки	∞	0

симметрии эллипсоида, то деполяризующее поле пропорционально поляризации диэлектрика

$$E_d = -\gamma P, \quad (\text{IX},18)$$

где γ — деполяризующий (для магнетиков — размагничивающий) фактор. Для плоскопараллельной пластинки $\gamma = 4\pi$. Для эллипсоида сумма деполяризующих факторов для главных осей $\gamma_a + \gamma_b + \gamma_c = 4\pi$. Отсюда для шара $\gamma = 4\pi/3$ (задача 3). Деполяризующий фактор зависит от отношения длин осей образца l_1/l_2 , направленных параллельно и перпендикулярно полю, и убывает с увеличением этого отношения (табл. 49).

Поле, действующее на частицы диэлектрика

Поле, действующее на частицы диэлектрика, определяется в первую очередь действием ближайших соседей и зависит от молекулярной структуры диэлектрика. Зная атомно-молекулярную структуру и величину элементарных диполей, можно найти результатирующее поле в любой точке диэлектрика путем сложения полей всех элементарных диполей. Общий ход решения этой задачи изложен далее. Сейчас рассмотрим компромиссный метод, предложенный Лорентцом. Опишем около рассматриваемой точки диэлектрика небольшую замкнутую поверхность (рис. 121, б), размеры которой выберем так, чтобы диэлектрик, расположенный вне выделенной области, с достаточным приближением можно было рассматривать как сплошную поляризованную среду, тогда как для части диэлектрика, заключенной внутри области $E_{\text{вн}}$ можно представить как сумму следующих полей:

$$E_{\text{вн}} = E + E_d + E_p + E_a, \quad (\text{IX},19)$$

где E — внешнее поле, E_d — деполяризующее поле на внешней поверхности диэлектрика, $E_p = \gamma P$ — поляризующее поле зарядов на внутренней поверхности полости (γ — деполяризующий фактор для полости), E_a — поле диполей, лежащих внутри полости. Взяв диэлектрик в виде бесконечно длинного цилиндра, а полость в виде маленькой сферы (сфера Лорентца), получим

$$E_{\text{вн}} = E + \frac{4\pi}{3} P + E_a. \quad (\text{IX},20)$$

Для газов, изотропных жидкостей и аморфных диэлектриков, а также для некоторых кубических кристаллов, как показано ниже, $E_a = 0$ (см. задачи 4 и 5).

Для нахождения внутреннего поля в общем случае следует найти поле E_a системы диполей.

Поле системы точечных диполей

Систему диполей назовем точечной, если длина диполей мала по сравнению с расстояниями между ними. Дипольная система определяется двумя семействами векторов r_j и p_j ($j = 1, 2, \dots, N$), ($j = 1, 2, \dots, N$), где N — число диполей. Первое семейство представляет совокупность радиус-векторов r_j , определяющих положение центров диполей относительно системы координат XYZ (рис. 122), которую считаем прямоугольной. Второе семейство — совокупность векторов p_j — характеризует величину и направление моментов диполей. Возьмем произвольную точку K , положение которой определяется радиусом-вектором r_k . Поле в этой точке равно век-

торной сумме полей всех диполей (ср. задачу 4).

$$\bar{E}(\bar{r}_k) = \sum_{j=1}^N E_j(\bar{r}_{kj}) = \sum_{j=1}^N \frac{3\bar{r}_{kj}(p_j \bar{r}_{kj}) - p_j \bar{r}_{kj}^3}{\bar{r}_{kj}^5}; \quad (\text{IX.21})$$

$$\bar{r}_{kj} = \bar{r}_j - \bar{r}_k.$$

Если точка K совпадает с одним из диполей системы, то этот диполь из суммирования исключается. Поле диполя, в отличие от центрально симметричного поля точечного заряда, обладает аксиальной симметрией (рис. 123). Поэтому сумма (21) в общем случае зависит не только от характера микроструктуры, но и от внешней конфигурации системы. Если специально не оговорено, то полагаем, что система имеет форму шара.

Перейдем к кристаллической дипольной структуре. В простейшем

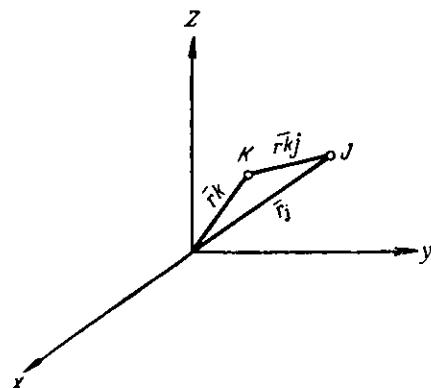


Рис. 122. К расчету поля системы диполей

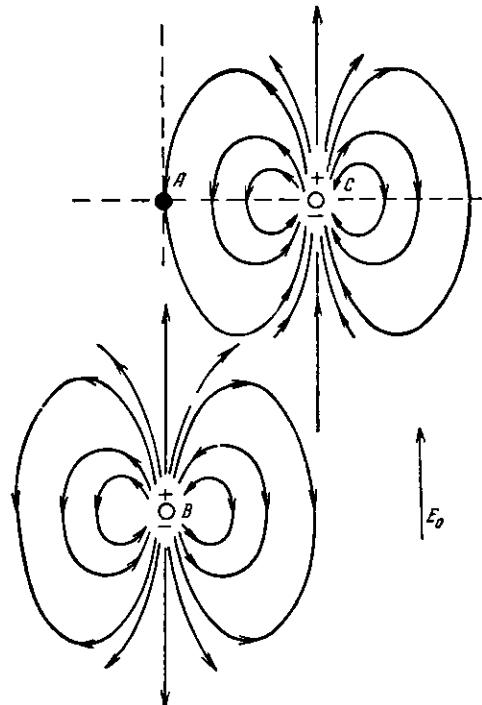


Рис. 123. Симметрия поля диполя и сложение полей двух диполей

случае в элементарной ячейке содержится один диполь. Вследствие трансляционной симметрии, определяемой совокупностью векторов параллельных переносов $\vec{R}_{lmn} = \vec{l}a + \vec{m}b + \vec{n}c$ (рис. 124, a), все диполи параллельны. Направление момента диполей определяется единичным вектором \vec{l}_1 . Сумму (21) для примитивного кристалла представим в виде

$$\bar{E}(\bar{r}_k, \vec{l}_1) = pS(\bar{r}_k, \vec{l}_1),$$

где

$$S(\bar{r}_k, \vec{l}_1) = \sum_l \sum_m \sum_n \frac{3(R_{lmn} - \bar{r}_k)(\vec{l}_1, R_{lmn} - \bar{r}_k) - \vec{l}_1 \cdot (R_{lmn} - \bar{r}_k)^3}{|R_{lmn} - \bar{r}_k|^5} \quad (\text{IX.22})$$

Величину $S(\bar{r}_k, \vec{l}_1)$, зависящую только от геометрии системы, назовем структурной суммой дипольной решетки. Компоненты S по осям координат S_x, S_y, S_z назовем структурными коэффициентами. Разложим вектор поляризации $p\vec{l}_1$ на компоненты p_x, p_y, p_z и найдем структурные коэффициенты, соответствующие направлениям по-

ляризации вдоль координатных осей. Знание этих структурных коэффициентов позволяет найти поле для любого направления поляризации. Для кубического кристалла, например,

$$S_x^{110}(xyz) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ S_x^{100}(xyz) + S_x^{010}(x_vz) \}.$$

В табл. 50 приведены выражения структурных коэффициентов кубической решетки для трех направлений вектора поляризации, совпадающих с направлениями осей симметрии куба. Значения структурных коэффициентов даны для наиболее важных точек элементарной ячейки: вершин и центра ячейки, центров граней и середин ребер. Для вершин и центра ячейки структурные коэффициенты равны нулю. Для центров граней они выражаются через параметр Q , а для середин ребер — через параметр P . В кубической структуре эти параметры обратно пропорциональны объему элементарной ячейки. Численные значения параметров определялись разными методами, давшими хорошее совпадение. По методу Эвальда Мак-Киханом было получено

$$P = -\frac{15,04102}{a_0^3}; \quad Q = \frac{4,33387}{a_0^3}, \quad (\text{IX.23})$$

где a_0 — длина ребра элементарного куба.

Для кристалла, содержащего несколько частиц в элементарной ячейке, подгруппа параллельных переносов для всех частиц одна и та же. Структуру кристалла можно представить как совокупность подрешеток А, В, С..., состоящих каждой из частиц одного сорта и параллельно смещенных друг относительно друга (рис. 124, б). Поле в точке K равно сумме полей подрешеток

$$\bar{E}(\bar{r}_k) = \sum_i p_i S(\bar{r}_{ik}), \quad (\text{IX.24})$$

где структурные суммы одинаковы для всех подрешеток. Знание структурных коэффициентов позволяет найти внутреннее поле для различных точек кристалла.

Вводя в (24) поляризуемости диполей, получим

$$E_k = \sum_i z_i S(\bar{r}_{ik}) E_i, \quad (\text{IX.25})$$

где E_i — внутреннее поле, действующее на ион i . Помещая точку K в положения различных ионов, получим систему однородных линейных уравнений для внутренних полей E_k, E_i , действующих на ионы. При отсутствии внешнего поля уравнения (25) описывают состояние спонтанной поляризации. Уравнения (25) разрешимы при условии равенства нулю детерминанта

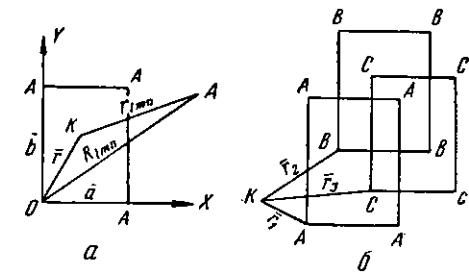


Рис. 124. К расчету поля в кристалле: *а* — с простой, *б* — со сложной структурой

$$\begin{vmatrix} S_{11}x_1 - 1, & S_{21}x_2, \dots, & S_{n1}x_n \\ S_{12}x_1, & S_{22}x_2 - 1, \dots, & S_{n2}x_n \\ S_{13} \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ S_{1n}x_1, & S_{2n}x_2, \dots, & S_{nn}x_n - 1 \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{IX},26)$$

При заданном составе и структуре кристалла поляризуемости a_i и структурные коэффициенты S_{ik} можно полагать известными. Соотношение (26) устанавливает связь между свойствами частиц (a_i) и структурой (S_{ik}) при спонтанной поляризации.

Т а б л и ц а 50

Структурные коэффициенты для простой кубической дипольной решетки

x, y, z	p	$S_p(x, y, z; l_i)$				
		[100]	[010]	[001]	[110]	[111]
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	x	0	0	0	0	0
	y	0	0	0	0	0
	z	0	0	0	0	0
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	x	Q	0	0	$Q/\sqrt{2}$	$Q/\sqrt{3}$
	y	0	Q	0	$Q/\sqrt{2}$	$Q/\sqrt{3}$
	z	0	0	$-2Q$	0	$-2Q/\sqrt{3}$
$\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$	x	Q	0	0	$Q/\sqrt{2}$	$Q/\sqrt{3}$
	y	0	$-2Q$	0	$-2Q/\sqrt{2}$	$-2Q/\sqrt{3}$
	z	0	0	Q	0	$Q/\sqrt{3}$
$0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	x	$-2Q$	0	0	$-2Q/\sqrt{2}$	$-2Q/\sqrt{3}$
	y	0	Q	Q	$Q/\sqrt{2}$	$Q/\sqrt{3}$
	z	0	0	Q	0	$Q/\sqrt{3}$
$00 \frac{1}{2}$	x	P	0	0	$P/\sqrt{2}$	$P/\sqrt{3}$
	y	0	P	0	$P/\sqrt{2}$	$P/\sqrt{3}$
	z	0	0	$-2P$	0	$-2P/\sqrt{3}$
$0 \frac{1}{2} 0$	x	P	0	0	$P/\sqrt{2}$	$P/\sqrt{3}$
	y	0	$-2P$	0	$-2P/\sqrt{2}$	$-2P/\sqrt{3}$
	z	0	0	P	0	$P/\sqrt{3}$
$\frac{1}{2} 00$	x	$-2P$	0	0	$-2P/\sqrt{2}$	$-2P/\sqrt{3}$
	y	0	P	0	$P/\sqrt{2}$	$P/\sqrt{3}$
	z	0	0	P	0	$P/\sqrt{3}$

Энергия системы точечных диполей

Энергия диполя в электрическом поле

$$U = -(\vec{p} \cdot \vec{E}).$$

Полная потенциальная энергия системы диполей

$$U = -\frac{1}{2} \sum_j \sum_k u_{jk} = -\frac{1}{2} \sum_j \sum_k (\vec{p}_j \cdot \vec{E}_k). \quad (\text{IX},27)$$

Сумма (27) относится к единице объема системы. Энергия дипольного кристалла, содержащего n_0 элементарных ячеек в единице объема, будет

$$U = -\frac{1}{2} n_0 \sum_j \sum_k (\vec{p}_j \cdot \vec{E}_k),$$

где суммирование по j производится по частичкам в пределах элементарной ячейки, а суммирование по k — по всем подрешеткам кристалла. Для примитивного кубического кристалла, поляризованного по оси Z (ср. задачу 4), потенциальная энергия может быть представлена в виде

$$U = -\frac{1}{2} n_0^2 p^2 \sum_{l, m, n} \frac{2l^2 - m^2 - n^2}{(l^2 + m^2 + n^2)^{5/2}}, \quad (\text{IX},28)$$

где l, m, n — целочисленные координаты.

Энергия дипольной системы, так же как и поле, зависит от внешней формы системы и направления вектора поляризации. Для эллипсоидального образца, поляризованного вдоль оси симметрии эллипсоида,

$$U = -\frac{1}{2} \sum p_j \left(\frac{4}{3} \pi - \gamma \right) p = -\frac{1}{2} \left(\frac{4}{3} \pi - \gamma \right) n_0^2 p^2, \quad (\text{IX},29)$$

где γ — деполяризующий фактор. Энергия одномерно поляризованной системы не зависит от типа структуры, но существенно зависит от формы образца. Для образцов в виде шара $U = 0$. С увеличением отношения осей эллипсоида c/a потенциальная энергия дипольной системы уменьшается и достигает наименьшего значения

$$U_{\min} = -\frac{2\pi}{3} n_0^2 p^2 = -2,1 n_0^2 p^2 \quad (\text{IX},30)$$

для образцов, имеющих форму бесконечно длинного цилиндра. Для удлиненных образцов энергия поляризованного состояния меньше энергии хаотического расположения диполей ($U = 0$). При свободе вращения диполей можно ожидать возникновения спонтанной поляризации, если нет других дипольных конфигураций, обладающих энергией меньше чем (30).

Нахождение дипольной структуры, обладающей наименьшей потенциальной энергией, не представляет особого труда для одномерной и двухмерных решеток. В одномерном случае наименьшей энергией обладает поляризованное состояние, когда диполи располагаются вдоль оси цепочки в параллельном положении (рис. 125, *a*). Для двух параллельных цепочек

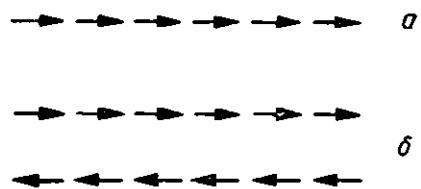
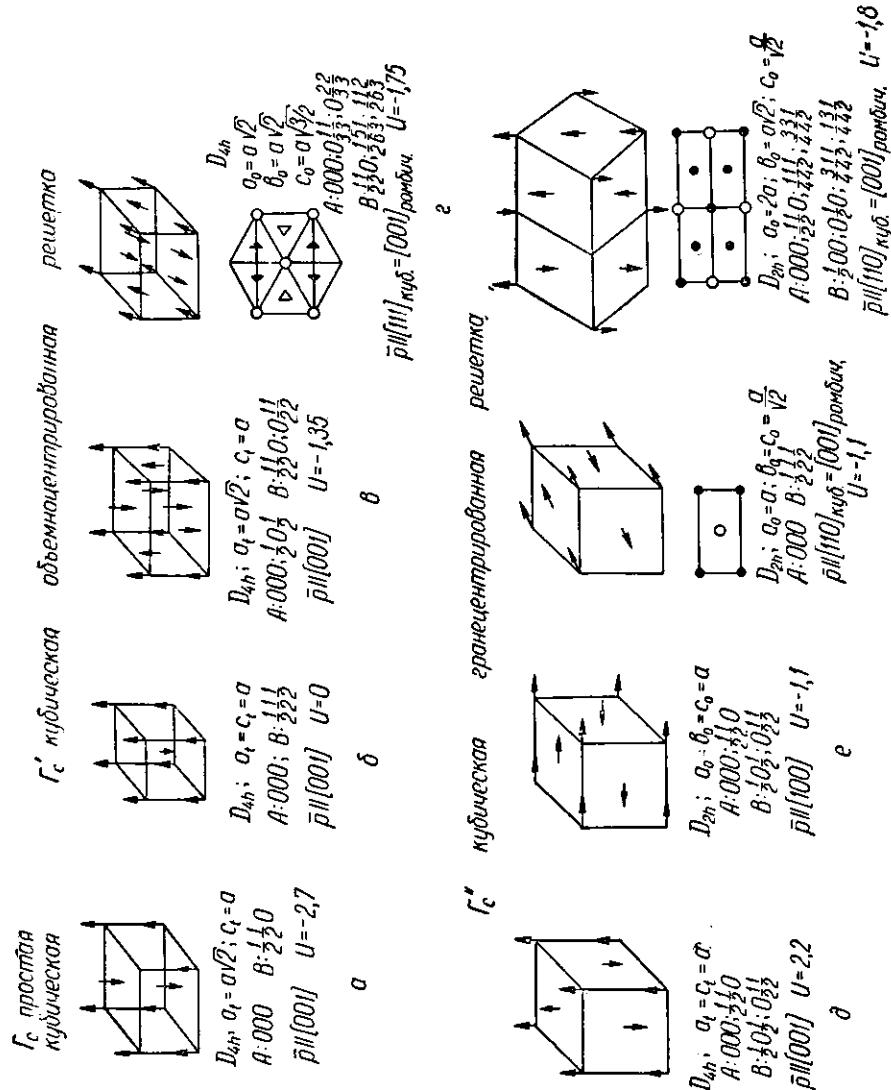


Рис. 125. *a* — полярная одномерная цепочка, *b* — антипараллельное расположение полярных цепочек

и плоской сетки наименьшей энергией обладает антиполярная структура (рис. 125, б) с антипараллельным расположением полярных линейных цепочек.

Случай трехмерного кристалла представляет значительные трудности. В атомной структуре такого кристалла возможно осуществление бесчисленного множества дипольных структур, различающихся чередованием и направлениями ориентации диполей. Рассмотрим антиполярные структуры,



в которых диполи располагаются друг относительно друга только в двух положениях: параллельно (A) и антипараллельно (B). Число диполей в обоих положениях считаем одинаковым и результирующий момент будет равен нулю. Это значит, что в данной дипольной структуре надо исследовать сверхструктуры типа AB, каждая из которых может еще различаться ориентацией диполей.

В простой кубической решетке простейшей сверхструктурой интересующего нас типа является сверхструктура, в которой антипараллельные

Рис. 126. Простейшие дипольные антиполярные сверхструктуры в кубических решетках

полярные цепочки располагаются по шахматному закону (рис. 126, а). Элементарная ячейка этой сверхструктуры тетрагональная. Потенциальная энергия

$$U(\Gamma_c) = -2,7n_0^4 p^4 \quad (\text{IX},31)$$

меньше, чем (30), следовательно антиполярная конфигурация устойчивее полярной структуры. Поэтому самопроизвольная поляризация в системе свободно вращающихся диполей, расположенных в узлах простой кубической решетки, невозможна, даже если система имеет форму бесконечно вытянутого цилиндра.

В кубической объемноцентрированной решетке простейшая дипольная сверхструктура изображена на рис. 126, б. Энергия ее $U = 0$. Несколько более сложная сверхструктура (рис. 126, в) обладает энергией $U = -1,35$. Меньшую энергию имеет сверхструктура, отличающаяся от предыдущей направлением диполей. В первом случае диполи направлены по ребру куба, а во втором — по телесной диагонали куба, то есть по кратчайшему расстоянию в решетке. Изменение направления диполей существенно изменяет симметрию сверхструктуры, форму и объем элементарной ячейки. В первом случае ячейка тетрагональная и содержит 4 диполя, во втором — ромбическая и содержит 6 диполей. Энергия сверхструктуры типа (рис. 126, г)

$$U(\Gamma_c) = -1,75n_0^4 p^4, \quad (\text{IX},32)$$

как показывает анализ, является минимальной.

В кубической гранецентрированной решетке простейшей точечной сверхструктурой AB является тетрагональная сверхструктура типа Au Cu. На рис. 126, д, е, ж изображены три дипольные сверхструктуры, образованные на основе указанной точечной сверхструктуры и отличающиеся направлением ориентации диполей: [001], [100] и [110]. Изменение ориентации понижает симметрию дипольной структуры от тетрагональной в первом случае до ромбической в двух других случаях. Энергия первой структуры, в которой ближайшие цепочки параллельны, $U = 2,2$ велика и превышает энергию хаотической структуры. В структуре рис. 126, е ближайшие цепочки антипараллельны и это изменение ориентации диполей сразу значительно понижает энергию до $U = -1,1$. В рассматриваемой сверхструктуре расположение соседних цепочек благоприятно с точки зрения выигрыша энергии взаимодействия между ними, но диполи направлены не по кратчайшему расстоянию. На рис. 126, ж изображена простейшая антиполярная сверхструктура с направлением осей диполей вдоль диагонали грани. В этом случае взаимодействие диполей в цепочках наиболее выгодно. Однако энергия структуры в целом $U = -1,1$ такая, как и в предыдущем случае, так как расположение соседних цепочек не удовлетворяет оптимальному варианту. На рис. 126, з изображена сверхструктура, удовлетворяющая требованиям оптимального расположения как диполей в цепочках, так и цепочек друг относительно друга. Элементарная ячейка этой структуры ромбическая и содержит 8 диполей. Энергия ее

$$U(\Gamma_c) = -1,8n_0^4 p^4 \quad (\text{IX},33)$$

имеет наименьшее значение.

Энергии наиболее выгодных антиполярных структур в кубической объемноцентрированной (32) и гранецентрированной (33) решетках превышают энергию полярной структуры (30). Следовательно, в этих решетках при благоприятной форме образца в принципе возможно возникновение спонтанной поляризации. Для дипольных систем с кубической гранецентри-

рованной структурой спонтанная поляризация может возникнуть в эллипсоидальных образцах с отношением осей, превышающим 6,7.

В отношении возможности использования изложенных выше расчетов для магнитных материалов отметим следующее. В ферромагнитных металлах и сплавах существенную роль в возникновении спонтанной намагниченности играет обменное взаимодействие, быстро затухающее с увеличением расстояния между элементарными носителями магнетизма. Моделью ферромагнитного металла является система полярных частиц, в которой взаимодействуют ближайшие соседи (модель Изинга), ориентирующиеся друг относительно друга только в двух положениях || или ||. В магнитных диэлектриках (ферриты) магнитно активные ионы разделены неактивными ионами и обменное взаимодействие играет меньшую роль. В этом случае можно использовать дипольную модель для нахождения энергии дипольного взаимодействия.

Диэлектрическая проницаемость и поляризуемость

Одной из важных характеристик диэлектрика является диэлектрическая проницаемость ϵ . В изотропных средах ϵ представляет собой скаляр. В этом случае соотношение (2) справедливо в простой форме; вектор индукции параллелен напряженности поля. В анизотропных средах диэлектрическая проницаемость зависит от направления E . В общем случае компоненты вектора индукции связаны с компонентами напряженности поля соотношениями вида

$$\begin{aligned} D_x &= \epsilon_{11}E_x + \epsilon_{12}E_y + \epsilon_{13}E_z \\ D_y &= \epsilon_{21}E_x + \epsilon_{22}E_y + \epsilon_{23}E_z \\ D_z &= \epsilon_{31}E_x + \epsilon_{32}E_y + \epsilon_{33}E_z \end{aligned} \quad (IX,34)$$

показывающими, что диэлектрическая проницаемость представляет собой тензор 2-го ранга. На основании закона сохранения энергии можно показать, что $\epsilon_{ik} = \epsilon_{ki}$ (ср. (XV, 15)). Тензор $[\epsilon_{ik}]$ является симметричным и изображается эллипсоидом. В системе координат, совпадающей с направлениями главных осей эллипса, недиагональные компоненты обращаются в нуль и тензор определяется тремя диагональными компонентами $\epsilon_{11} = \epsilon_1$; $\epsilon_{22} = \epsilon_2$; $\epsilon_{33} = \epsilon_3$. В ромбическом кристалле PbSO_4 $\epsilon_1 = 27,5$; $\epsilon_2 = 54,6$; $\epsilon_3 = 27,3$. Соответствующий эллипсоид вытянут вдоль оси b , которая является наиболее короткой осью кристалла. В одноосных кристаллах трехосный эллипсоид превращается в эллипсоид вращения. В гексагональном кристалле α -кварца $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 4,49$; $\epsilon_3 = 4,55$. В кубических кристаллах и изотропных средах ϵ не зависит от направления и изображается сферой. Для упрощения дальнейшего анализа будем полагать, как правило, среду изотропной.

По определению поляризация равна

$$P = \sum_i n_i x_i E_i. \quad (IX,35)$$

Для диэлектрика, состоящего из одного сорта молекул,

$$P = n_0 x E_{vv}, \quad (IX,36)$$

где n_0 — число молекул в единице объема. Полагая, что внутреннее поле определяется (20), где $E_a = 0$, получим из (20), (36) и (3)

$$\frac{P}{E} = \frac{n_0 x}{1 - \frac{3}{4} \pi n_0 z} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi}.$$

Отсюда находим зависимость между диэлектрической проницаемостью и поляризумостью молекул диэлектрика

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} n_0^2. \quad (\text{IX},37)$$

Умножая обе части на молекулярный объем

$$V = \frac{M}{\rho}$$

(где M — масса грамм-моля, а ρ — плотность диэлектрика) и принимая во внимание, что $Vn_0 = N$, где N — число Авогадро, получим

$$\frac{M \epsilon - 1}{\rho \epsilon + 2} = P_M. \quad (\text{IX},38)$$

Здесь

$$P_M = \frac{4\pi}{3} N \alpha \quad (\text{IX},39)$$

поляризумость грамм-моля вещества, называемая молекулярной поляризацией. Соотношение (38), известное под названием формулы Клаузисса — Мосотти, устанавливает связь между диэлектрической проницаемостью, молекулярным весом, плотностью и молекулярной поляризацией. Измерение диэлектрической проницаемости позволяет определить молекулярную поляризацию P_M и поляризумость α отдельной молекулы.

Электромагнитная теория света устанавливает связь между диэлектрической проницаемостью и показателем преломления среды

$$n^2 = \epsilon. \quad (\text{IX},40)$$

Подставляя это соотношение в (38), получаем формулу Лоренца — Лорентца

$$\frac{M n^2 - 1}{\rho n^2 + 1} = R, \quad (\text{IX},41)$$

устанавливающую связь между показателем преломления среды и молекулярной рефракцией

$$R = \frac{4\pi}{3} N \alpha. \quad (\text{IX},42)$$

Значения поляризумости молекулы α , определенные из электрических и оптических измерений по величинам молекулярной поляризации и рефракции P_M и R , могут существенно отличаться друг от друга, так как поляризумость зависит от частоты колебаний (см. (9)).

На рис. 127 показана зависимость молекулярной поляризации полярного диэлектрика от частоты поля. В значительной области частот, включающей статическое поле и радиочастоты вплоть до инфракрасных колебаний, молекулярная поляризация не зависит от частоты и имеет большую величину. При дальнейшем повышении частоты, вплоть до ультрафиолетовой области, поляризация значительно убывает. На кривой выделяются три области, что подтверждает существование трех различных

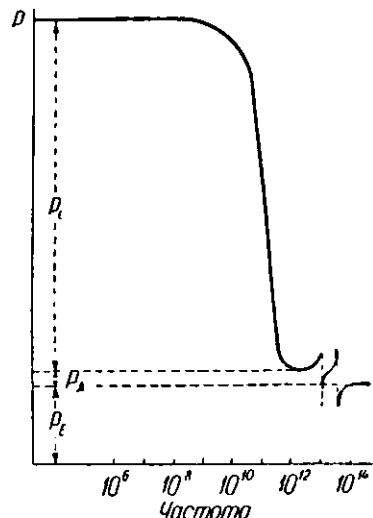


Рис. 127. Зависимость молекулярной поляризации полярного диэлектрика от частоты поля

механизмов поляризации. Вследствие различия масс электронов и ионов в высокочастотной области, соответствующей ультрафиолетовой радиации, возможна только электронная поляризация. Частоты колебаний атомов лежат в инфракрасной области, начиная с которой возможна ионная поляризация. Ориентация молекул в переменном поле возможна при еще более низких частотах, соответствующих диапазону сантиметровых и метровых радиоволн.

Поляризуемость и рефракция некоторых веществ

По соотношению значений квадрата показателя преломления и диэлектрической проницаемости для некоторых кристаллических веществ (табл. 51) эти вещества можно разделить на три группы.

Таблица 51
Значения n^2 и ϵ для некоторых кристаллов

Кристалл	n^2	ϵ	Механизм поляризации
Сера ромбическая гл. оптич. оси гл. оптич. оси	5,0 3,8—4,15 2,50	5,06 4,0 2,50	электронный
Нафталин			
NaCl KCl α -кварц кварц плавленый	2,35 2,22 2,35	5,6 4,9 4,5 3,5	электронный и ионный
Лед	1,71	94	
Вода	1,77	81 $\lambda = \infty$ 3,3 $\lambda = 3600 \text{ см}$ 2,8 $\lambda = 1200 \text{ см}$	электронный, ионный и ориентационный

К первой группе относятся молекулярные кристаллы типа серы и нафталина с гомополярными связями в молекулах. Для этих кристаллов хорошо выполняется соотношение $n^2 = \epsilon$. Ко второй группе относятся ионные координационные кристаллы, для которых ϵ заметно превышает n^2 , что объясняется поляризацией ионного смещения. К третьей группе относятся полярные кристаллы, например лед. Лед среди минералов обладает одним из наименьших показателей преломления. В то же время его диэлектрическая проницаемость имеет большое значение, сравнимое с диэлектрической проницаемостью воды. С понижением температуры ϵ для льда убывает и стремится к значению (рис. 128), соответствующему ϵ для неполярных ионных кристаллов. Область температур, в которой происходит быстрое убывание ϵ , зависит от частоты поля и смещается в сторону низких температур при понижении частоты.

В области больших значений ϵ повышение частоты при постоянной температуре приводит к значительному уменьшению диэлектрической проницаемости воды и льда. Изложенное показывает доминирующую роль ориентационной поляризации в диэлектрической проницаемости воды и льда, если только этот механизм не выключается либо вследствие инерционности молекул при больших частотах, либо вследствие повышения вязкости при низких температурах. Нарушение правильной кристаллической структуры, как это видно на примере плавленого (аморфного) кварца и плавления льда, приводит к уменьшению ϵ .

По Дебаю, для полярных жидкостей и растворов ориентационная поляризуемость представляет собой комплексную величину

$$\alpha_{\text{оп}} = \frac{\alpha_0}{1 + i\omega\tau}, \quad (\text{IX.43})$$

где ω — частота поля, τ — время релаксации, пропорциональное вязкости среды η . Для сферических молекул радиуса a

$$\tau = \frac{4\pi\eta a^3}{kT}.$$

Особую группу составляют вещества, имеющие большое значение ϵ , в которых ориентационный эффект отсутствует, а также вещества с аномально высокими значениями ϵ и нелинейными характеристиками (сегнетоэлектрики см. ниже). Примером координационного ионного кристалла с большим значением диэлектрической постоянной является рутил, для которого среднее значение $\epsilon = 114$. Другие модификации двуокиси титана — брукит и анатаз — также обладают повышенным значением ϵ соответственно 78 и 48. Уменьшение ϵ в полиморфных модификациях двуокиси титана можно сопоставить с понижением их плотности 4,21; 4,11; 3,87.

Атомные и ионные поляризуемости

В табл. 52 приведены значения поляризуемости некоторых атомов, определенные из молекулярных рефракций и молекулярных поляризуемостей.

С возрастанием атомного номера в ряду гомологов наблюдается увеличение атомной поляризуемости. Это объясняется увеличением размеров атомов и уменьшением прочности связи валентных электронов, как это видно из убывания потенциалов ионизации. В пределах одного периода поляризуемости немногого уменьшаются, что связано с возрастанием заряда ядра. Поляризуемости положительных ионов (табл. 53) меньше, а отрицательных больше поляризуемостей соответствующих атомов вследствие увеличения деформируемости электронной оболочки с увеличением числа электронов при постоянном заряде ядра.

Таблица 52

Поляризуемости атомов в гомополярных соединениях

$\alpha \cdot 10^{24} \text{ cm}^3$			H 0,1	He 0,20
C 0,96	N 0,96	O 0,64	F 0,4	Ne 0,39
			Cl 2,4	Ar 1,65
			Br 3,6	Kr 2,51
			J 5,8	Xe 4,1

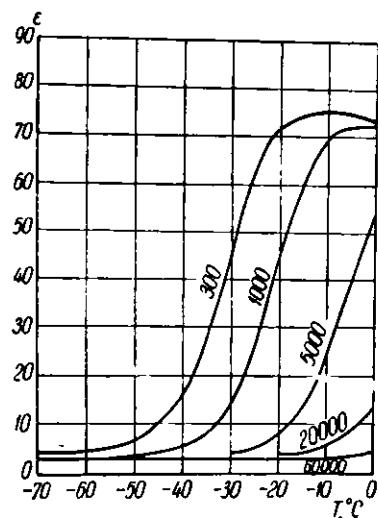


Рис. 128. Зависимость диэлектрической проницаемости льда от температуры и частоты поля (в Гц)

Таблица 53

Поляризуемости ионов в гетерополярных соединениях
 $a \cdot 10^{24} \text{ см}^3$

Li^+ 0,079	Be^{+2} 0,035							B^{+3} 0,020	C^{+4} 0,012		O^{-2} 2,76	F^- 0,985	
Na^+ 0,197	Mg^{+2} 0,114							Al^{+3} 0,067	Si^{+4} 0,039		S^{-2} 5,90	Cl^- 3,43	
K^+ 0,879	Ca^{+2} 0,531	Sc^{+3} 0,382	Ti^{+4} 0,272			Cu^+ Cu^{+2}	1,81 0,67	Zn^{+2} 0,114				Se^{-3} 6,42	Br^- 4,80
Rb^+ 1,81	Sr^{+2} 1,42	Y^{+3} 1,02	Zr^{+4} 0,800			Ag^+ 1,85	Cd^{+2} 0,96					Te^{-3} 9,60	J^- 9,29
Cs^+ 2,48	Ba^{+2} 1,69	La^{+3} 1,58						Hg^{+2} 1,99		Pb^{+3} 4,82			

§ 3. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРЕТЫ И ПИРОЭЛЕКТРИКИ. ПЬЕЗОЭЛЕКТРИКИ

Классы симметрии полярных дипольных структур

В кристаллах с центром симметрии невозможно существование полярных направлений. Такие кристаллы не могут иметь постоянную поляризацию и они не являются пиро- и пьезоэлектриками. В табл. 54 указаны точечные группы и кристаллические классы без центра симметрии.

Образование полярных дипольных структур возможно только в группах с полярной осью, то есть в циклических группах C_n и в аксиальных группах с вертикальными плоскостями симметрии C_{nv} . Результирующий дипольный момент направлен вдоль полярной оси. В моноклинном классе $C_{1v}-m$, содержащем только плоскость симметрии, результирующий момент лежит в этой плоскости. В триклиническом классе C_1 , не имеющем элементов симметрии, направление результирующего момента относительно кристаллографических осей может быть произвольным. К точечным группам C_n и C_{nv} принаследуют 10 кристаллических классов, в которых по соображениям симметрии возможно возникновение электретного состояния и пироэлектричества.

Кристаллические электреты

Некоторые вещества, относящиеся к соответствующим классам симметрии, указаны в табл. 54. Будут ли кристаллы первых 10 классов обладать постоянной поляризацией, зависит не только от симметрии, требования которой являются необходимыми, но недостаточными, но также и от свойств частиц, образующих кристалл. В молекулярном кристалле гексаметилбензола, относящемся к классу C_1 , шестиугольные молекулы C_6 (CH_3)₆ неполярны. Результирующий дипольный момент кристалла равен нулю вследствие равенства нулю элементарных дипольных моментов.

Если дипольный момент элементарной ячейки отличен от нуля, то кристалл в целом будет поляризован и создаст вокруг себя силовое поле. Это силовое поле определяется поверхностной плотностью σ_n дипольных зарядов на наружной поверхности кристалла. Обнаружение электрической поляризации представляет экспериментальные трудности, так как поверхностные электрические заряды нейтрализуются заряженными частицами

и ионами, притягиваемыми из окружающей среды. Один из методов обнаружения поляризации заключается в том, что кристалл разламывают на две части и исследуют заряды на поверхностях излома. Так, Фохт, разламывая игольчатые кристаллы турмалина (минерал, описываемый общей формулой $\text{Si}_8\text{O}_{38} (\text{B} \cdot \text{OH})\text{R}_3\text{Al}_6$; $\text{B} = (\text{H}, \text{Li}, \text{Na}, \text{K})_6$; $(\text{Hg}, \text{Fe})_3$; Al_2 , обнаружил и измерил плотность поверхностных зарядов $\sigma_n = 33 \frac{\text{CGSE}}{\text{см}^2}$. Более надежным является исследование изменения поляризации кристалла под влиянием внешних изотропных факторов (температура, гидростатическое давление).

Пироэлектрики

Как видно из табл. 54, дипольные полярные структуры возможны во всех кристаллических сингониях, кроме кубической. При изменении температуры кристаллы, относящиеся к неизотропным системам, анизотропно изменяют свои размеры вследствие изменения межатомных расстояний и валентных углов. Это приводит к изменению величины и положения элементарных диполей. Как следствие, изменяются суммарный момент кристалла и поверхностная плотность зарядов поляризаций, то есть возникает пироэлектричество. Кристаллические классы пироэлектриков те же, что и полярных структур.

Феноменологически пироэлектричество можно описать соотношением

$$\Delta P = \Delta \sigma_n = k(T_2 - T_1), \quad (\text{IX},44)$$

устанавливающим линейную зависимость между изменением электрической поляризации ΔP , вызванным изменением температуры от T_1 до T_2 . Коэффициент пропорциональности k зависит от химического состава и структуры кристалла. Пироэлектрический эффект удобно наблюдать при охлаждении кристаллов в жидком воздухе. Пироэлектрические свойства изучались у турмалина, для которого установлено возрастание пироэлектрического коэффициента с температурой

$$k = 1,13 + 0,0104(t - 18^\circ\text{C}) \text{ CGSE}.$$

Пироэлектриками являются также соли винной кислоты: тартраты калия $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, сегнетова соль $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ между точками Кюри, сульфаты и сelenаты лития ($\text{Li}_2\text{EO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$, а также LiNa -сульфат и LiK -сульфат), вюрцит $\beta\text{-ZnS}$ и др.

При помещении пироэлектрика в электрическое поле должен наблюдаться обратный эффект, то есть изменение температуры кристалла. В турмалине этот электрокалорический эффект составляет $1,4 - 1,4 \cdot 10^{-5}$ градуса в поле напряженностью в одну электростатическую единицу при комнатной температуре.

Пьезоэлектрики

Изменение состояния поляризации можно вызвать также за счет механических деформаций, изменяющих величину и направление элементарных диполей. При деформации растяжения или сдвига изменение поляризации должно иметь место во всех дипольных структурах, не обладающих центром симметрии. К 10 пироэлектрическим классам добавляются еще 11 кристал-

Таблица 54

Диаграмма кристаллов, симметрия которых определяется точечными группами и кристаллическими классами без центра симметрии

Точечные группы и кристаллические классы без центра симметрии

№	Точечная группа	Кристаллический класс	Сингония	Примеры кристаллов				Возможные свойства
				P	I	K	N	
C_n	$C_1 - 1$	триклинина	$\text{CaS}_2\text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ — гексаметилбензоол					
	$C_2 - 2$	монохлинина	$\text{Rb}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_6\text{H}_1(\text{CH}_3)\text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_8$					
	$C_3 - 3$	гексагональная	MoO_3 ; $\alpha\text{-Pb}_3\text{O}_8$					
	$C_4 - 4$	тетрагональная	$\text{H}_3\text{C}_4\text{H}_1\text{O}_6$ — винная кислота					
	$C_6 - 6$	гексагональная	$\text{Na}_{12}\text{J}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$					
	$C_{10} - m$	монохлинина	Pb_2MoO_4 — вулфенит					
C_{2v}	$m\bar{m}$	ромбическая	BCl_3 ; $\text{Pj}_s\text{Sr}(\text{SbO})_3$; $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2$					
			$\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$ — нефелин					
			$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$					
C_{3v}	$3m$	гексагональная	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{NH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_6$					
			$(\text{NH}_4)_2\text{V}_2\text{O}_6$; $\beta\text{-Pb}_3\text{O}_4$; SO_3 ; Sb_2O_3					
C_{4v}	$4m$	тетрагональная	$\text{Zn}_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ — каламин					
			P_2O_5 ; $\gamma\text{-NiS}_2$; SiCl ; $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}$ — толилфенилкетон					
C_{nv}	$3m$	тетрагональная	турмалин; $[\text{C}(\text{NH}_3)_4][\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{[EO}_4\text{]}_3$, $\text{M} = \text{Al}$, Cr , $\text{Э} = \text{S}$, Se					
			$\beta\text{-U}$; B_2H_6 ; $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$; N_2					
C_{nh}	$4m$	тетрагональная	$\text{C}(\text{CH}_3\text{OH})_4$ — пентаэритрит					
			$\text{C}(\text{CH}_3\text{OH})_4$ — пентаэритрит					

Кристаллические агрегаты,

O	S	E	P	I
10	C_{6v} $6m$	гексагональная	$\beta\text{-ZnS}$ — вторичит; CdJ , 4-слойный тип $\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_2\text{X}$; $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$ — апатит	
11	S_{∞}	$S_4 - \bar{4}$	тетрагональная	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$
12	C_{nh}	$C_{sh} - \bar{6}$	гексагональная	Ag_3HPO_4
13		D_s 222	ромбическая	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
14	D_n	$D_s - 32$	гексагональная	$\gamma\text{-NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — селитова соль α -кварц
15		$D_s - 42$	тетрагональная	$\beta\text{-Np}, \text{CCl}_3(\text{CO}_2\text{K})\text{CCl}_3(\text{CO}_2\text{H})$ — калийтрихлорасетат
16		$D_6 - 62$		$\text{K}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{SiO}_4$ β -кварц
17	D_{nh}	$D_{sh} - \bar{6}m2$	гексагональная	$\text{BaSi}_3\text{TiO}_6$ — бенитонт
18	D_{nd}	$D_{sd} - \bar{4}m2$	тетрагональная	$\text{B}, \text{Hg}(\text{CN})_3, \text{CuFeS}_2$
19		$T - 23$		$\text{NaClO}_3, \text{PbNO}_3$
20		$Td - 43m$	кубическая	$\alpha\text{-ZnS}$ — сфалерит
21	$O - 43$			$\beta\text{-Mn}, \text{Cu}_2\text{O}, \text{NH}_4\text{Cl}$
22		$J - 53$		

лических классов, имеющих несколько полярных осей симметрии (табл. 54). Возникновение поверхностных электрических зарядов при деформации впервые было обнаружено П. Кюри (1880) на кристалле кварца. При помещении кристалла пьезоэлектрика в электрическое поле наблюдается обратный эффект — возникновение упругих напряжений и деформация кристалла (задача 6).

Механическое напряжение в кристалле описывается тензором второго ранга $\| t_{ik} \|$ (XVI, 5). Возбужденная в кристалле поляризация описывается вектором p , компоненты которого обозначим P_i . В пьезоэлектричестве поляризация связана с механическими напряжениями линейными соотношениями вида

$$P_i = d_{ikl} t_{ik}. \quad (\text{IX},45)$$

Пьезоэлектричество описывается тензором третьего ранга $\| d_{ikl} \|$, компоненты которого называются пьезоэлектрическими модулями. Тензор напряжений является симметричным $t_{ik} = t_{ki}$, поэтому

$$d_{ikl} = d_{kil}. \quad (\text{IX},46)$$

Тензор пьезоэлектричества, в общем случае, определяется 18 компонентами и его можно записать в более простом виде:

	t_{11}	t_{22}	t_{33}	t_{23}	t_{31}	t_{12}	
P_x	d_{11}	d_{12}	d_{13}	d_{14}	d_{15}	d_{16}	(IX,47)
P_y	d_{21}	d_{22}	d_{23}	d_{24}	d_{25}	d_{26}	
P_z	d_{31}	d_{32}	d_{33}	d_{34}	d_{35}	d_{36}	

Тензор напряжений обладает центром симметрии. Поэтому в однородно напряженном состоянии центросимметричный кристалл сохраняет центр симметрии. Поскольку в группах с центром симметрии все прямые неполярны, то в кристаллах, имеющих центр симметрии, пьезоэффект отсутствует. Это значит, что все компоненты тензора $\| d_{ik} \|$ обращаются в нуль. Наличие тех или иных элементов симметрии в ацентрических группах накладывает ряд ограничений на пьезоэлектрические модули. Так, наличие оси симметрии 2-го порядка приводит к обращению в нуль 10 компонентов тензора (задача 7). В точечной группе 43 в силу симметрии все компоненты $d_{ik} = 0$. Поэтому пьезоэлектричество возможно в 20 случаях из 21 ацентрических классов симметрии.

В тригональном кристалле α -кварца имеются одна неполярная тройная ось симметрии (оптическая ось) и три полярные двойные оси (электрические оси). В ортогональной системе координат (ось X вдоль одной из электрических осей, ось Z вдоль оптической оси) тензор пьезоэлектричества для группы 32 имеет вид

	t_{11}	t_{22}	t_{33}	t_{23}	t_{31}	t_{12}	
P_x	d_{11}	$-d_{11}$	0	d_{14}	0	0	
P_y	0	0	0	0	$-d_{14}$	$-2d_{11}$	
P_z	0	0	0	0	0	0	

и определяется двумя независимыми модулями. Компоненты вектора элек-

трической поляризации в кварце, вызванные упругими напряжениями, определяются соотношениями

$$P_x = d_{11}(t_{11} - t_{22}) + d_{14}t_{23}; \\ P_y = -d_{14}t_{31} - 2d_{11}t_{12}; \quad P_z = 0.$$

При любой однородной деформации вектор поляризации лежит в плоскости, перпендикулярной оптической оси. При однородной линейной деформации сдвиговые напряжения

$$t_{23} = t_{31} = t_{12} = 0, \quad P_y = 0,$$

и, следовательно, вектор поляризации направлен вдоль электрической оси. При растяжении вдоль оси X $P = P_x = d_{11}t_{11}$, а вдоль оси Y $P = P_x = -d_{11}t_{22}$. При гидростатическом давлении $t_{11} = t_{22} = t_{33}$, и следовательно, пьезоэлектрический эффект не наблюдается.

В ромбической γ -модификации сегнетовой соли, существующей выше точки Кюри ($+22^\circ$, 5С), имеются три взаимоперпендикулярные неполярные двойные оси симметрии, являющиеся одновременно оптическими и электрическими осями кристалла. В кристаллографической системе координат тензор пьезоэлектричества имеет вид

	t_{11}	t_{22}	t_{33}	t_{23}	t_{31}	t_{12}
P_x	0	0	0	d_{14}	0	0
P_y	0	0	0	0	d_{25}	0
P_z	0	0	0	0	0	d_{36}

и определяется тремя независимыми компонентами. Пьезоэлектрическая поляризация определяется соотношениями

$$P_x = d_{14}t_{23}; \quad P_y = d_{25}t_{31}; \quad P_z = d_{36}t_{12}$$

показывающими, что пьезоэффект в данном случае возможен только за счет сдвиговых напряжений. Пьезоэлектрические модули в рассмотренных кристаллах имеют следующие значения: а-кварц (18°C) $d_{11} = 6,8 \cdot 10^{-8}$, $d_{14} = -1,8 \cdot 10^{-8}$ CGSE; сегнетова соль (30°C) $d_{14} = 2,0 \cdot 10^{-5}$; $d_{25} = -1,65 \cdot 10^{-8}$; $d_{36} = 35,4 \cdot 10^{-8}$ CGSE. Один из пьезоэлектрических модулей сегнетовой соли имеет очень большое значение. Соответствующий компонент поляризации направлен вдоль оси, совпадающей с сегнетоэлектрической осью кристалла.

§ 4. СЕГНЕТО- И АНТИСЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ

Основные свойства сегнетоэлектриков

Исследования диэлектрических свойств некоторых веществ показывают «аномальную» зависимость диэлектрической проницаемости от напряженности электрического поля. Это проявляется, например, в нарушении простого линейного соотношения $Q = CV$, связывающего заряд и разность потенциалов на обкладках конденсатора при заполнении его соответствующим диэлектриком. Так, для сегнетовой соли было найдено, что при небольших разностях потенциалов заряд растет приблизительно пропорционально V^2 . При увеличении V рост ε замедляется и кривая $\varepsilon(V)$ проходит через максимум (рис. 129, а) $\varepsilon_m = 9500$. В отсутствие внешнего поля диэлектрическая про-

нициаемость сохраняет большое значение, порядка нескольких тысяч. Температурные исследования установили наличие на кривой $\epsilon = \epsilon(T)$ острого

$\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

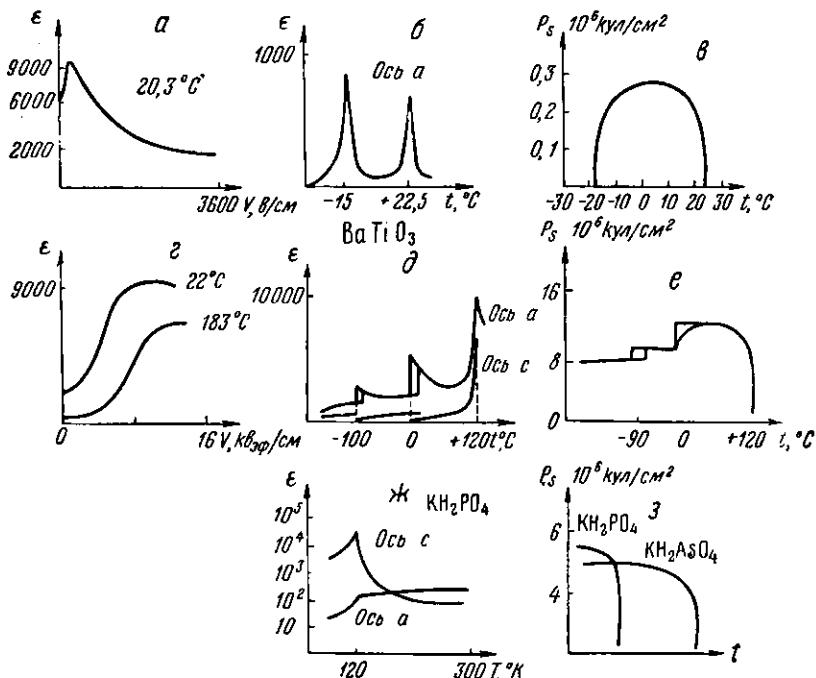


Рис. 129. Зависимость диэлектрической проницаемости от напряженности поля $\epsilon(v)$ (кривые a — g) и от температуры $\epsilon(T)$ (кривые b , d , f) и зависимость спонтанной поляризации от температуры $P_s(T)$ (кривые e , g) для сегнетовой соли, титаната бария и фосфата калия

максимумов (рис. 129, b), указывающих на фазовые превращения, связанные со значительным изменением диэлектрических свойств. Температуры максимумов T_k на кривой $\epsilon(T)$ назовем диэлектрическими точками Кюри. В сегнетовой соли найдены две точки Кюри: верхняя ($T_1 = +22.5$) и нижняя ($T_2 = -15$).

При исследовании кристалла в интервале между точками Кюри в переменном электрическом поле наблюдается электрическая петля гистерезиса (рис. 130) (Валашек, 1922). При увеличении напряженности поля поляризация вначале растет по кривой $OABC$ и стремится к насыщению. При уменьшении поля до $E = 0$ диэлектрик остается в поляризованном состоянии. Остаточная поляризация $P_s = OD$. Условились измерять с по-

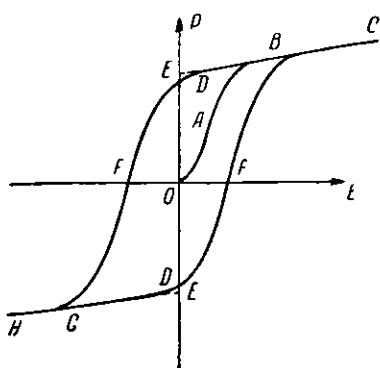


Рис. 130. Петля гистерезиса

танную поляризацию P_s величиной ординаты OE , получаемой при экстраполяции линейного участка кривой BC . Для уничтожения спонтанной поляризации необходимо приложить обратное по направлению

электрическое поле $OF = E_c$, где E_c — коэрцитивная сила. Возникновение спонтанной поляризации и возможность изменения ее направления на обратное путем приложения поля, превышающего по величине коэрцитивную силу, характерны для сегнетоэлектрического состояния вещества. При температурах выше T_2 и ниже T_1 петля гистерезиса отсутствует и имеет место линейная зависимость P от E , что соответствует параэлектрическому состоянию сегнетовой соли. В сегнетоэлектрической области величина спонтанной поляризации зависит от температуры (рис. 129, в). Фазовое превращение в диэлектрических точках Кюри сопровождается изменением симметрии и размеров элементарной ячейки, изменением энергии кристалла, пьезоэлектрических модулей и т. д. Паразадельтическая модификация относится к ромбической системе, а сегнетоэлектрическая — к моноклинной. Сегнетоэлектрическая ось совпадает с осью a ромбической модификации. В сегнетовой соли имеют место фазовые переходы II рода. В других сегнетоэлектриках возможны фазовые переходы I рода. Изотопное замещение водорода надейтерий приводит к значительному расширению сегнетоэлектрической области. Изоморфное замещение, как показали еще ранние исследования Б. В. Курчатова и Н. Еремеева, оказывает значительное влияние на температуру Кюри. Добавление к сегнетовой соли 1-процентной аммонийной соли сужает интервал $T_2 - T_1$ вдвое. При 12-процентном содержании аммонийной соли наблюдается одна точка Кюри.

Следующая группа сегнетоэлектриков — фосфаты и арсенаты щелочных металлов — была открыта в 1935 г. Переход в сегнетоэлектрическое состояние происходит при низких температурах (табл. 55). Изменение свойств фосфата калия KH_2PO_4 при этом переходе характеризуется кривыми рис. 129 (ж, з). Величина спонтанной поляризации и ϵ_m значительно больше, чем для сегнетовой соли. Симметрия кристалла меняется из тетрагональной в ромбическую.

Большое значение имело открытие Б. М. Вулом (1945) сегнетоэлектрических свойств титаната бария, обнаруженных затем и у ряда других веществ с перовскитным типом структуры. Эти вещества относятся к двойным окислам металлов простого состава ABO_3 и представляют собой устойчивые и тугоплавкие соединения с высокими точками Кюри, что расширяет возможности их практического применения. Структура типа перовскита очень проста и в паразадельтической области является кубической. Изменение электрических свойств титаната бария при сегнетоэлектрическом превращении характеризуется кривыми, изображенными на рис. 129, г, д, е. У титаната бария имеются три сегнетоэлектрических превращения при $T_1 = 120^\circ C$; $T_2 = 5^\circ C$ и $T_3 = -80^\circ C$ (рис. 129, д). Сегнетоэлектрические модификации обладают соответственно тетрагональной, ромбической и ромбоэдрической симметрией. Ячейки всех этих модификаций получаются путем небольших деформаций исходной кубической ячейки, соответствующих ее растяжению вдоль различных осей симметрии, совпадающих с направлением сегнетоэлектрической оси (рис. 131). Спонтанная поляризация в точках Кюри, как показывают исследования на монокристаллах, изменяется скачком. Скачкообразно изменяются также размеры элементарной ячейки (рис. 132). Все это указывает на фазовые переходы I рода.

С увеличением внешнего давления температура Кюри линейно падает (рис. 133, а). Линейное изменение температуры Кюри в зависимости от концентрации наблюдается также в твердом растворе $BaTiO_3 - SrTiO_3$ (рис. 133, б). Как видно из кривой параметров решетки, замещение ионов бария на меньшие по размеру ионы стронция приводит к сжатию ячейки твердого раствора, что сопровождается понижением температуры Кюри.

Таблица 55

Кристаллы с сегнетоэлектрическими фазами

Название и формула кристалла	Симметрия параллактической фазы	Симметрия электрической оси	Пространственная группа			$E_{\text{св}}^{\text{с}}$ эВ/см^3	ε_{max}	Составляющая на параграфу	Примечание
			параллактическая	сингнитоэлек-трическая	тривиальная				
Сегнетова соль NaKC ₄ H ₄ O ₆ · 4H ₂ O	Ромбическая $a = 11,89$; $b = 14,26$; $c = 6,22$	[100]	$P\bar{2}_{12}\bar{2}_1$	$P\bar{2}_1$	-24	0,27	200	~ 9000	
Сегнетова соль лейтеррованная NaKC ₄ H ₄ D ₂ O ₆ · 4D ₂ O			$P\bar{2}_{12}\bar{2}_1$	P^{12}_1	35				
Литийаммонийтартрат Li(NH ₄) ₂ C ₄ H ₄ O ₆ · H ₂ O			$P\bar{2}_{12}\bar{2}_1$		-167				
Фосфат калия KH ₂ PO ₄	Тетрагональная $a = b = 7,45$; $c = 6,96$	[001]	$D_{2d}^{12} - F\bar{4}d2$	$C_{2v}^{19} - Fdd$	-140	5,3		$\sim 10^6$	
дитетрофосфат калия KD ₂ PO ₇			$D_{2d}^{12} - F\bar{4}d2$	$C_{2v}^{19} - Fdd$	-60				
Арсенат калия KH ₂ AsO ₄			$D_{2d}^{12} - F\bar{4}d2$	$C_{2v}^{19} - Fdd$	-180				
Фосфат рубидия RbH ₂ PO ₄			$D_{2d}^{12} - F\bar{4}d2$	$C_{2v}^{19} - Fdd$	-123				
Титанат бария (тип первовскита) BaTiO ₃	Кубическая $a = 4,00$	[001]	$O_h^1 - P_m^3m$		118	26	500	$\sim 10\,000$	
Ниобат калия (тип первовскита) KNbO ₃			$O_h^1 - P_m^3m$		435				
Танталат калия (тип первовскита) KTaO ₃			$O_h^1 - P_m^3m$		-260				
Титанат свинца (тип первовскита) PbTiO ₃			$O_h^1 - P_m^3m$						

Ниобат лития (тип ильменита) LiNbO_3	Ромбическая $a = 5,49$, $\alpha = 55^\circ 53'$;	[111]	Тригональная	$C_{3v}^b - R\bar{3}c$				
Танталат лития (тип ильменита) LiTaO_3		[111]						
Гуанидиналюминийсульфат [C(NH ₃) ₂] ₂ [Al(H ₂ O) ₆][SO ₄] ₂ Гуанидиналюминийселенат [C(NH ₃) ₂][Al(H ₂ O) ₆][SeO ₄] ₂	Гексагональная	[111]	$P\bar{3}3$	$C_{3v}^2 - P3tm$ $C_{3v}^2 - P3tm$	200 (20°C)	0,35 1500 (18°C)	6	1-3
Гуанидиналюминиевые квасцы [C(NH ₃) ₂] ₂ (H ₂ O) ₆ [$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6\text{[SO}_4\text{]}_2$] Метиламиналюминиевые квасцы [(CH ₃ NH ₃) ₂] ₂ (H ₂ O) ₆ [$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6\text{[SO}_4\text{]}_2$] Мочевинахромовые квасцы [(Co(NH ₃) ₂) ₂ (H ₂ O) ₆] ₂ [Cr(H ₂ O) ₆][SO ₄] ₂	Кубическая	[111]	$T^4 - P2_3$ $T^4 - P2_3$	$C_3^z - P2_1$ $C_3^z - P2_1$	~80 ~98	0,6 15 000 $\epsilon_{111} = 60$	4	
Тиомочевина $\text{CS}(\text{NH}_3)_2$	Ромбическая	[010]	D_{2h}^{16}	$Pnma$	-105	3,1	< 1000	5
Аммонийсульфат $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Ромбический $a = 5,97$, $b = 10,60$, $c = 7,76$	[1100]	D_{2h}^{16}	$Pnma$	49,5	0,25	2000	6,6а
Аммониевый сульфат кальция $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$	Кубическая $a = 10,35$	[111]		Кубическая	186	0,3	15 000 $\epsilon_{111} = 10,2$	7
								Тип лангбейнита $\text{K}_3\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$

Продолжение таблицы 55

Название и формула кристалла	Симметрия парэлектрической фазы	Сингето-электрическая ось	[пространственная группа сингнетоэлектрическая	$T_k, ^\circ\text{C}$	$P_s, \mu\text{кулон}/\text{см}^2$	$E_c, \text{эВ/см}$	$\epsilon_{\text{пак}}$	Сырья на ли-тературу	Примечание
Триглицинат сульфат $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOEt})_3\text{H}_2\text{SO}_4$	Моноклинная $a = 9,15$; $b = 12,69$; $c = 5,73$; $\beta = 106^\circ$	[010]	? $P2_1$	C_2 $P2_1$	47 22 (20°)	220			Диглицин сульфат ромбич. паразелектический
Триглицинселенат $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOEt})_3\text{H}_2\text{SeO}_4$					22 70	3,2 5000			
Глициннат серебра $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOEt})\text{AgNO}_3$	Моноклинная $\beta = 100^\circ$; $a = 5,53$; $b = 19,58$; $c = 5,51$	[010]	$P2_1/a$			55	0,55 $\epsilon_0 = 650$	740 11	
Дикальцийстронийпропианат $\text{Ca}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{COO})_6$		Тетрагональная	[001]			8,5	0,3	13 000	13. Есть изоморфное соединение со стронием
Дигидратдиглицинхлорид марганца $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOEt})_2 \cdot \text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$									14
Диглициннатрат $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOEt})_2 \cdot \text{HNO}_3$	Моноклинная $a = 9,50$; $b = 5,11$; $c = 9,35$; $\beta = 98,8^\circ$; $z = 2$	[101]	$P2_1/a$				67	0,6 400	600 15

К табл. 55

1. A. N. Holden, B. T. Matthias, W. J. Merz, J. P. Remeika. Phys. Rev., 98, 546, 1955; 101, 962, 1956.
2. З. И. Ежкова, Г. С. Жданов, М. М. Уманский. Кристаллография, 3, 231, 1958.
3. Л. А. Варфоломеева, Г. С. Жданов, М. М. Уманский. Кристаллография, 3, 368, 1958.
4. R. Pepinsky, F. Iona, G. Shirane. Phys. Rev., 102, 1181, 1956.
5. A. L. Solomon. Phys. Rev., 104, 1191, 1956.
6. B. T. Matthias, J. P. Remeika. Phys. Rev., 103, 262, 1956.
- 6а. В. А. Копчик. Диссертация. Ин-т кристаллофизики, М., 1953.
7. F. Iona, R. Pepinsky. Phys. Rev., 103, 1126, 1956.
8. B. T. Matthias, C. E. Miller, J. P. Remeika. Phys. Rev., 104, 849, 1956.
9. E. A. Wood, A. N. Holden. Acta Cryst., 10, 145, 1957.
10. З. И. Ежкова, Г. С. Жданов, М. М. Уманский. Кристаллография, 4, 249, 1959.
11. S. Hoshino, T. Mitsui, F. Iona, R. Pepinsky. Phys. Rev., 107, 1255, 1957.
12. R. Pepinsky, Y. Okaya, D. P. Eastman, T. Mitsui. Phys. Rev., 107, 1538, 1957.
13. B. T. Matthias, J. P. Remeika. Phys. Rev., 107, 1727, 1957.
14. R. Pepinsky, K. Vedam, Y. Okaya. Phys. Rev., 110, 1309, 1958.
15. R. Pepinsky, K. Vedam, S. Hoshino, Y. Okaya. Phys. Rev., 111, 430, 1958.

Внешнее электрическое поле способствует возникновению поляризации и повышает температуру Кюри сегнетоэлектрика. Если к титанату бария несколько выше точки Кюри 120°C , то есть в паразелектрической области, приложить достаточно сильное электрическое поле, то наблюдается вне-

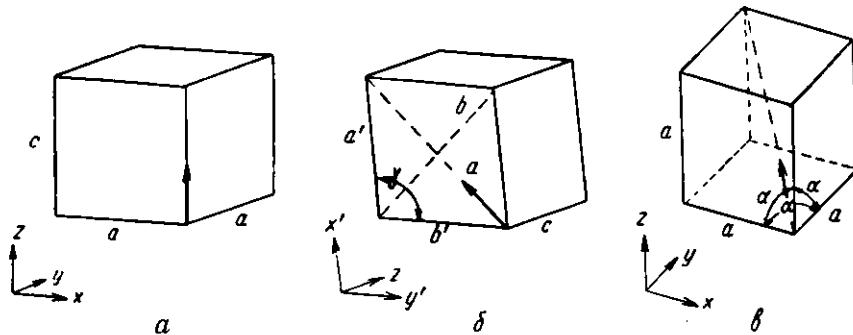


Рис. 131. Элементарные ячейки трех сегнетоэлектрических модификаций BaTiO_3 :
 a — тетрагональная; b — ромбическая (в моноклинной установке, показывающей связь с исходной кубической структурой); c — ромбоэдрическая

запное повышение температуры образца на $0^{\circ}, 5$. Этот электрокалорический эффект объясняется тем, что поле вызывает сегнетоэлектрическое превращение. Скрытая теплота превращения $q = c\Delta T$ приводит к нагреванию образца. Для BaTiO_3 на основании правила Неймана—Коппа $c = 30 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$. Отсюда $q = 15 \text{ кал/моль}$.

Вынужденное сегнетоэлектрическое превращение можно наблюдать визуально на экране катодной трубки. При малой напряженности поля кристалл ведет себя как паразелектрик и дает линейную зависимость P от E , тогда как при достижении критического значения E_k кристалл переходит в сегнетоэлектрическое состояние, что проявляется в резком возрастании поляризации. Если к монокристаллу титаната бария выше точки Кюри приложить сильное переменное поле, то возникает двойная петля гистерезиса (рис. 134). При дальнейшем увеличении поля поляризация стремится к насыщению. Ниже точки Кюри возникает петля гистерезиса такая же, как в обычном сегнетоэлектрике. Сегнетоэлектрическое превращение в элект-

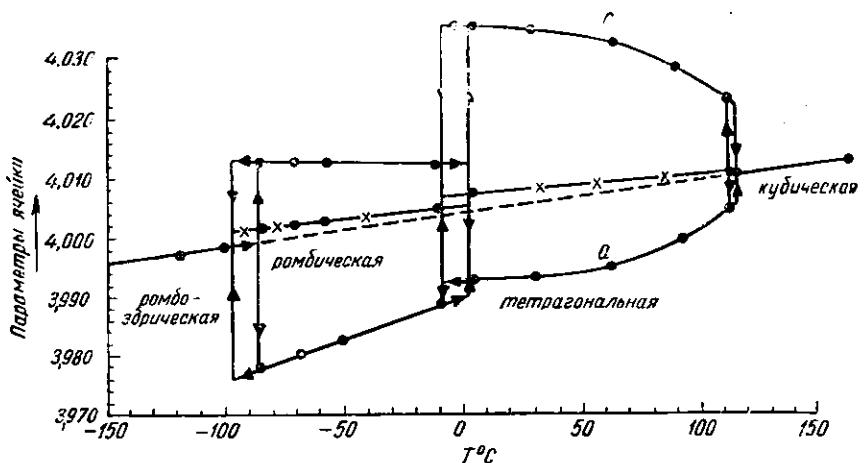


Рис. 132. Изменение параметров решетки различных модификаций BaTiO_3 в зависимости от температуры

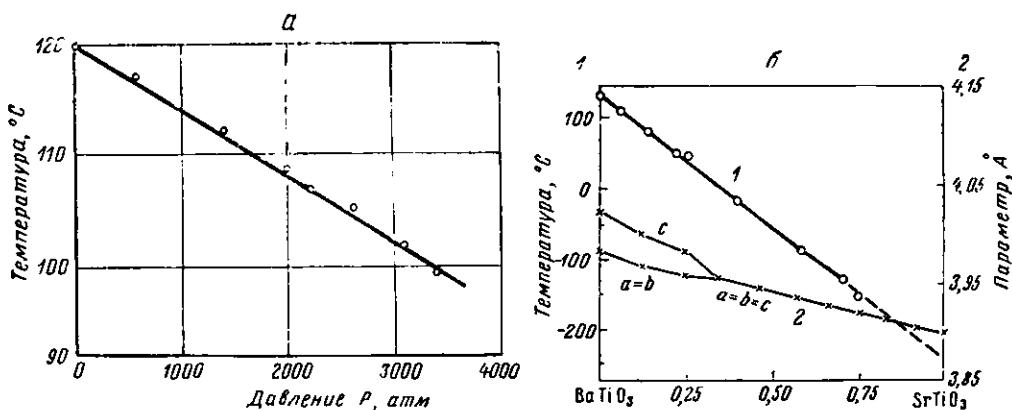


Рис. 133. Зависимость температуры Кюри: а — монокристалла BaTiO_3 от гидростатического давления, б — поликристаллических твердых растворов $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ от концентрации (кривая 1). На кривой 2 изображены значения параметров элементарной ячейки при компактной температуре

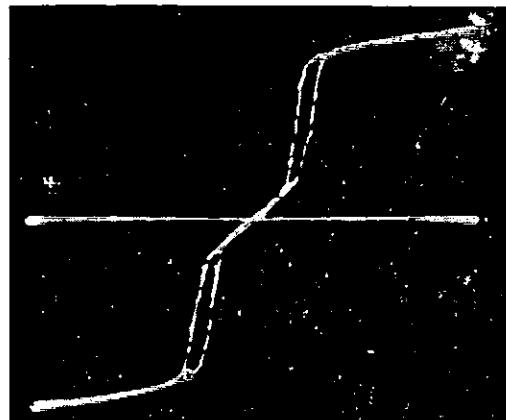


Рис. 134. Двойная петля гистерезиса в BaTiO_3 выше точки Кюри

рическом поле возможно в узком температурном интервале, в пределах 10^3 выше точки Кюри. Существование критического поля, отличного от нуля $E_k \neq 0$, является веским аргументом в пользу фазового перехода I рода. При небольшой величине скачков отличить переход I рода от перехода II рода другими методами часто бывает затруднительно.

Изменение диэлектрической проницаемости выше точки Кюри в параэлектрической области описывается соотношением, аналогичным закону Кюри—Вейсса в ферромагнетизме

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{C}{T - T_0}. \quad (\text{IX},48)$$

Здесь T_0 — приведенная температура Кюри, совпадающая с температурой превращения T_k для переходов II рода и меньшая T_k для переходов I рода.

Новые сегнетоэлектрики

Исследование сегнетоэлектричества привело в последние годы к открытию значительного числа новых сегнетоэлектриков и показало, что сегнетоэлектричество значительно более распространенное явление, чем это предполагалось ранее. Основные данные о составе и свойствах сегнетоэлектрических веществ приведены в табл. 55. К группе перовскита примыкает трехокись вольфрама. Идеальная структура WO_3 (тип ReO_3) получается из структуры перовскита ABO_3 путем удаления катионов типа A. Ниобат и танталат лития имеют структуру типа ильменита — корунда. Кубическую структуру в параэлектрической модификации имеют квасцы со сложными катионами. Практический интерес могут представить группы гуанидиналюминийсульфата и группы триглицинсульфата, точки Кюри которых лежат выше комнатных температур.

Большинство представителей перовскитной группы ведет себя иначе, чем BaTiO_3 ; PbTiO_3 и KTaO_3 имеют только по одному сегнетоэлектрическому превращению, причем танталат калия имеет самую низкую точку Кюри ($T_k = 13^\circ\text{K}$). Последнее представляет большой интерес в связи с тем, что в механизме сегнетоэлектричества определенную роль играют ионные смещения. Любопытно отметить, что изоморфный кристалл NaTaO_3 имеет очень высокую точку Кюри ($T_k = 475^\circ\text{C}$). У соединений перовскитной группы (PbZrO_3 , PbHfO_3), а также у трехокиси вольфрама наблюдается усложнение картины превращений, связанное с возникновением антисегнетоэлектричества. У NaNbO_3 установлено 4 фазовых перехода (см. ниже, антисегнетоэлектрики).

Аналогично титанату бария ведет себя только ниобат калия KNbO_3 , у которого также наблюдаются три сегнетоэлектрических превращения с точками Кюри ($T_1 = 415^\circ\text{C}$, $T_2 = 210^\circ\text{C}$, $T_3 = -40^\circ\text{C}$), лежащими соответственно выше, чем у BaTiO_3 . Симметрия и последовательность появления этих фаз при понижении температуры такие же, как у титаната бария.

Термодинамика сегнетоэлектрического фазового превращения

а) Свободная энергия кристалла с одной сегнетоэлектрической осью. В качестве термодинамических параметров, определяющих состояние диэлектрика в электрическом поле, возьмем поляризацию P и напряженность поля E . Они связаны со свободной энергией F соотношением

$$E = \frac{\partial F}{\partial P}. \quad (\text{IX},49)$$

Для большинства диэлектриков имеем линейную зависимость

$$P = \eta E, \quad (\text{IX},50)$$

где μ — электрическая восприимчивость. Для свободной энергии линейного диэлектрика получаем параболическую зависимость от поляризации

$$F = \frac{1}{2} \alpha P^2, \quad (\text{IX},51)$$

где

$$\alpha = \frac{1}{\eta} = \frac{4\pi}{\epsilon - 1}. \quad (\text{IX},52)$$

Для сегнетоэлектриков имеем нелинейную зависимость между поляризацией и напряженностью. В разложении свободной энергии следует учесть высшие члены. Сегнетоэлектрические превращения сопровождаются малыми изменениями энергии и структуры кристалла. Поэтому в качестве первого приближения положим, что одно и то же выражение свободной энергии справедливо для параэлектрической и сегнетоэлектрической фаз.

Для кристалла с одной сегнетоэлектрической осью вектор поляризации может иметь только две ориентации, совпадающие с положительным или отрицательным направлением этой оси. Энергия кристалла для двух направлений поляризации $+P$ и $-P$ должна быть одинакова. В разложении свободной энергии по степеням поляризации берем члены только с четными степенями

$$F = \frac{1}{2} \alpha P^2 + \frac{1}{4} \beta P^4 + \frac{1}{6} \gamma P^6 + \dots \quad (\text{IX},53)$$

Для напряженности поля получим

$$E = \frac{\partial F}{\partial P} = \alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5 + \dots \quad (\text{IX},54)$$

Коэффициенты разложения $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ зависят от основных термодинамических параметров: температуры, давления, объема, напряженности поля. В большинстве опытов с сегнетоэлектриками внешнее давление не меняется (свободный кристалл). В дальнейшем будем рассматривать изобарический процесс ($p = \text{const}$).

Вблизи точки Кюри диэлектрическая проницаемость быстро изменяется с температурой по закону Кюри — Вейсса и часто достигает очень больших значений ($\epsilon \gg 1$). В этом случае из (52) и (48) получаем

$$\alpha \approx \frac{4\pi}{\epsilon} = \frac{4\pi}{C} (T - T_0). \quad (\text{IX},55)$$

Коэффициент α линейно зависит от температуры и меняет свой знак при температуре $T = T_0$.

б) Сегнетоэлектрические превращения I и II родов. В зависимости от числа, знаков и величины коэффициентов разложения (53) форма кривой F существенно меняется. Если знаки всех членов разложения положительны ($\alpha, \beta, \gamma, \dots > 0$), то кривая имеет один минимум в начале координат $P = 0$ (рис. 135, а). Во всей области изменения P устойчиво параэлектрическое состояние.

Если хотя бы один из коэффициентов разложения отрицателен, то при отсутствии внешнего поля ($E = 0$) уравнение (54) $dF/dP = 0$, помимо решения $P = 0$, может иметь и другие решения, для которых $P \neq 0$, что отвечает состоянию спонтанной поляризации кристалла. Будут ли эти состояния устойчивыми по отношению к параэлектрическому или нет, зависит от соотношения свободных энергий рассматриваемых состояний.

Случай 1. Фазовый переход II рода. Возьмем два члена разложения и положим $\alpha < 0$, $\beta > 0$. В этом случае кривая F имеет максимум в начале координат и два симметричных минимума B и B'

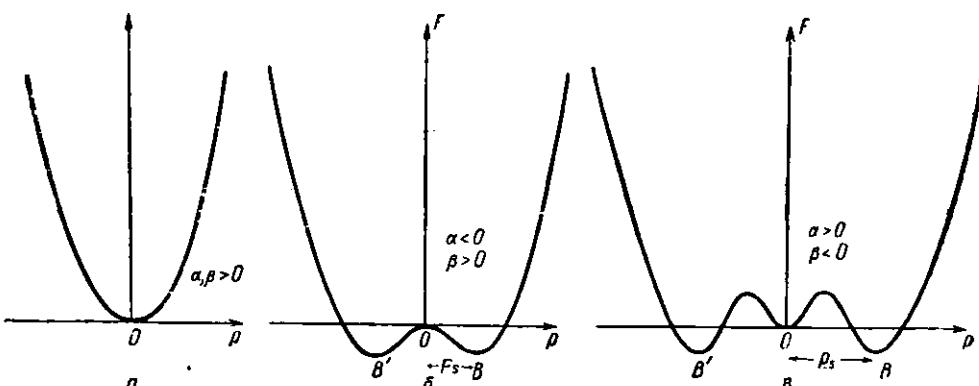


Рис. 135. Форма кривых свободной энергии: *a* — паразелектрической фазы; *b* — сегнетоэлектрической фазы (переход II рода), *c* — сегнетоэлектрической фазы (переход I рода)

(рис. 135, б). Устойчивым является состояние со спонтанной поляризацией. Минимумы кривой F описывают сегнетоэлектрическое состояние, если высота потенциального барьера невелика и переходы между B и B' возможны

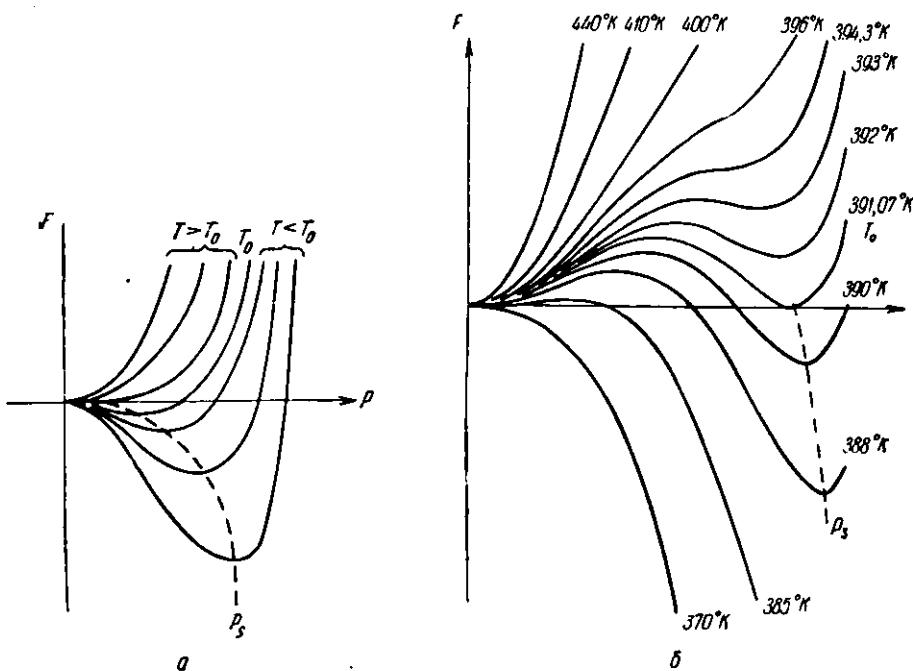


Рис. 136. Кривые свободной энергии свободного кристалла для разных температур. Сегнетоэлектрическое превращение: *a* — II рода (сегнетова соль, K_2HPO_4); *b* — I рода ($BaTiO_3$)

в относительно слабых полях. Если коэффициент α меняет свой знак (55) при $T = T_0$, то при этой температуре происходит сегнетоэлектрическое превращение. Если $\alpha = \alpha(T)$ — непрерывная функция, то спонтанная

поляризация $P = P(T)$ также является непрерывной функцией температуры (рис. 136, а), обращающейся в нуль при $T = T_0$, $P(T_0) = 0$. Энергия кристалла меняется непрерывно. Превращение идет без скрытой теплоты ($q = 0$), но сопровождается скачком теплоемкости, что характерно для фазовых переходов II рода.

Случай 2. Фазовый переход I рода. Возьмем три члена разложения и положим $\alpha > 0$, $\beta < 0$. В этом случае кривая F имеет три минимума: один в начале координат и два симметричных B и B' (рис. 135, б). Если соотношение глубин минимумов зависит от температуры и потенциальные барьеры невелики, то будет иметь место переход из пара- в сегнетоэлектрическое состояние. В отличие от предыдущего случая, спонтанная поляризация (рис. 136, б) и энергия кристалла в точке превращения изменяются скачком. Скрытая теплота превращения имеет конечное значение ($q \neq 0$), что характерно для фазовых переходов I рода.

в) Исследование условий равновесия. Экстремумы свободной энергии определяются уравнением

$$\frac{dF}{dP} = 0,$$

которое, как видно из (54), распадается на два уравнения. Одно из них $P = 0$ указывает на существование экстремума в начале координат, а другое

$$\alpha + 3P^2 + \gamma P^4 + \dots = 0 \quad (\text{IX},56)$$

дает экстремумы при значениях P , отличных от нуля. Найдем решения последнего уравнения для случаев, проанализированных ранее графически.

Случай 1. Уравнение (56) принимает вид

$$\alpha + 3P^2 = 0,$$

откуда находим значение спонтанной поляризации

$$P^2 = -\frac{\alpha}{3}. \quad (\text{IX},57)$$

Так как $\beta > 0$, то решение физически возможно в области, где α отрицательно. Если для α воспользоваться линейной зависимостью (55) и считать β независящим от температуры, то для спонтанной поляризации получаем параболическую зависимость

$$P^2 = c(\theta - T), \quad (\text{IX},58)$$

где c — некоторая постоянная.

Случай 2. Уравнение (56) принимает вид

$$\alpha + 3P^2 + \gamma P^4 = 0. \quad (\text{IX},59)$$

Так как имеется минимум в начале координат, то условие равновесия параллельной и сегнетоэлектрической фаз определяется равенством их свободных энергий, что приводит ко второму уравнению вида

$$\alpha + \frac{1}{2}\beta P^2 + \frac{1}{3}\gamma P^4 = 0. \quad (\text{IX},60)$$

получаемому из (53) при $F = 0$. Уравнения (59) и (60) должны быть совместны. Это накладывает ограничения на коэффициенты уравнений. Вычитая одно уравнение из другого, находим значение спонтанной поляризации в точке превращения:

$$P_0^2 = -\frac{3}{4} \frac{\beta_0}{\gamma_0}.$$

Подставляя это значение в любое из уравнений (59) и (60), находим связь между коэффициентами разложения свободной энергии

$$\alpha_0 \gamma_0 = -\frac{3}{16} \beta_0^2. \quad (\text{IX},61)$$

Соотношение (61) должно выполняться для сегнетоэлектрических превращений I рода. В точке превращения спонтанная поляризация изменяется скачком от $P = 0$ до

$$P_s^2 = -4 \frac{\alpha_0}{\beta_0} = -\frac{3}{4} \frac{\beta_0}{\gamma_0}. \quad (\text{IX},62)$$

Так как $\gamma > 0$, то $\beta < 0$, а $\alpha > 0$.

Энтропия системы определяется выражением

$$S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{P,T} \approx -\frac{1}{2} P_s^2 \frac{\partial \gamma}{\partial T}, \quad (\text{IX},63)$$

откуда для изменения энтропии находим

$$\Delta S = S - S_0 \approx -\frac{1}{2} P_s^2 \left(\frac{4\pi}{C} \right). \quad (\text{IX},64)$$

Эта формула справедлива для обоего типа превращений. Для превращений I рода $\Delta S = q$, где q — скрытая теплота, и $P_s = P_0$.

Положение точки Кюри зависит от значений других термодинамических параметров. Смещение точки Кюри под влиянием внешнего электрического поля определяется формулой

$$\frac{\partial T_k}{\partial E} = -\frac{\Delta P}{\Delta S} = -\frac{P_0}{\Delta S} = \frac{C}{4\pi} \left(\frac{2}{P_0} \right) = \left(\frac{C}{4\pi} \right) \left(-\frac{\beta_0}{\alpha_0} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{IX},65)$$

Смещение под влиянием внешнего давления можно определить из уравнения Клапейрона — Клаузиуса

$$\frac{\partial T_k}{\partial p} = \frac{\Delta V}{\Delta S}, \quad (\text{IX},66)$$

где ΔV — скачок объема в точке превращения при нагревании.

г) Сравнение с опытом для титаната бария. Из (61) и (62) выражим значения коэффициентов β_0 и γ_0 в точке Кюри через величины, доступные измерению, — спонтанную поляризацию P_0 и α_0 :

$$\beta_0 = -4 \frac{\alpha_0}{P_0^2}; \quad \gamma_0 = 3 \frac{\alpha_0}{P_0^2}, \quad (\text{IX},67)$$

где

$$\alpha_0 \approx \frac{4\pi}{C} (T_k - T_0). \quad (\text{IX},68)$$

Для титаната бария разница между температурой Кюри T_k и приведенной температурой Кюри T_0 $T_k - T = 11^\circ$. В таком случае из термодинамических соотношений (67) находим

$$\beta_0 = -10,8 \cdot 10^{-13}; \quad \gamma_0 = 28,2 \cdot 10^{-23} \text{ CGSE}. \quad (\text{IX},69)$$

Опыты по смещению точки Кюри в электрическом поле, наблюдаемому с помощью двойной петли гистерезиса, дают

$$\beta_0 = -6,8 \cdot 10^{-13}; \quad \gamma_0 = 22,8 \cdot 10^{-23} \text{ CGSE}.$$

В последнее время измерена зависимость диэлектрической проницаемости титаната бария от поляризации. Поляризация создавалась полем низкой частоты (60 герц) с переменной амплитудой. Значение ϵ находили из

емкости конденсатора, измеряемой в слабом поле высокой частоты. Диэлектрическая проницаемость связана с коэффициентами разложения соотношением

$$\frac{\partial^2 F}{\partial P^2} = \frac{\partial E}{\partial P} \approx \frac{4\pi}{\epsilon} = \alpha + 3\beta P^2 + 5\gamma P^4. \quad (\text{IX},70)$$

Эти опыты при 120°C дали $\beta_0 = -10,0 \cdot 10^{-13}$ CGSE, что хорошо согласуется с термодинамической величиной этого коэффициента. Была установлена также линейная температурная зависимость β в интервале $120-150^\circ\text{C}$. Значение β быстро убывает с возрастанием температуры и при сохранении линейной зависимости должно пройти через нуль при -175°C .

Для скачка энтропии из термодинамической формулы (64) получается

$$\Delta S = 0,12 \frac{\text{кал}}{\text{моль}\cdot\text{град}},$$

что совпадает с опытной величиной. Для смещения точки Кюри в электрическом поле из формулы (65) следует

$$\frac{\partial T_k}{\partial E} = 1,6 \cdot 10^{-3} \frac{\text{град}\cdot\text{см}}{\text{в}}, \quad (\text{IX},71)$$

Измерения с керамическими образцами дали

$$\frac{\partial T_k}{\partial E} = 1,2 \cdot 10^{-3} \frac{\text{град}\cdot\text{см}}{\text{в}},$$

а измерения с монокристаллами титана бария — $1,4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{град}\cdot\text{см}}{\text{в}}$.

Для смещения точки Кюри под влиянием давления из (66), где $\Delta V = -0,06 \text{ \AA}^3$ на элементарную ячейку, находим

$$\frac{\partial T_k}{\partial p} = -6,7 \cdot 10^{-9} \frac{\text{град}\cdot\text{см}^3}{\text{дин}}. \quad (\text{IX},72)$$

Опытная величина

$$-5,7 \cdot 10^{-9} \frac{\text{град}\cdot\text{см}^3}{\text{дин}}.$$

Эти данные показывают, что термодинамическая теория при использовании экспериментальных значений коэффициентов разложения находится в удовлетворительном согласии с опытом.

д) Свободная энергия кубического сегнетоэлектрика. В кубическом кристалле существует не одна, а несколько равноправных сегнетоэлектрических осей. Пусть P_x , P_y и P_z — компоненты вектора поляризации. Свободную энергию кубического кристалла запишем в виде

$$F = \frac{1}{2} \alpha (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \frac{1}{4} \beta_1 (P_x^4 + P_y^4 + P_z^4) + \\ + \frac{1}{2} \beta_2 (P_y^2 P_z^2 + P_z^2 P_x^2 + P_x^2 P_y^2) + \frac{1}{6} \gamma_1 (P_x^6 + P_y^6 + P_z^6) + \dots \quad (\text{IX},73)$$

Третий член в этом разложении выражает взаимодействие компонентов поляризации по разным осям кристалла. Если $\beta_2 > 0$, то поляризация вдоль одной оси препятствует возникновению поляризации вдоль перпендикулярных к ней осей.

Ограничимся записанными в (73) членами разложения. Найдем компоненты напряженности поля по разным осям кристалла. Для оси X имеем

$$E_x = \frac{\partial F}{\partial P_x} = \alpha P_x + \beta_1 P_x^3 + \beta_2 P_x (P_y^2 + P_z^2) + \gamma_1 P_x^5. \quad (\text{IX},74)$$

Аналогичные выражения получим для двух других осей. В отсутствие внешнего поля

$$E_x = \frac{\partial F}{\partial P_x} = 0, \quad E_y = \frac{\partial F}{\partial P_y} = 0, \quad E_z = \frac{\partial F}{\partial P_z} = 0. \quad (\text{IX.75})$$

Это приводит к системе уравнений, определяющих экстремальные значения компонентов поляризации кристалла:

$$\left. \begin{array}{l} P_x = 0 \text{ или } \gamma_1 P_x^1 + \beta_1 P_x^2 + \beta_2 (P_z^1 + P_z^2) + \alpha = 0 \\ P_y = 0 \text{ или } \gamma_1 P_y^1 + \beta_1 P_y^2 + \beta_2 (P_z^1 + P_z^2) + \alpha = 0 \\ P_z = 0 \text{ или } \gamma_1 P_z^1 + \beta_1 P_z^2 + \beta_2 (P_x^1 + P_x^2) + \alpha = 0 \end{array} \right\} \quad (\text{IX.76})$$

Уравнения (76) удовлетворяют условиям циклической перестановки и симметричны относительно P_x , P_y , P_z . В силу симметрии имеются следующие 4 системы решений этих уравнений:

$$\left. \begin{array}{l} P_x = P_y = P_z = 0 \\ P_x = P_y = 0; \gamma_1 P_z^1 + \beta_1 P_z^2 + \alpha = 0 \\ P_x = 0; P_y = P_z; \gamma_1 P_z^1 + (\beta_1 + \beta_2) P_z^2 + \alpha = 0 \\ P_x = P_y = P_z; \gamma_1 P_z^1 + (\beta_1 + 2\beta_2) P_z^2 + \alpha = 0 \end{array} \right\} \quad (\text{IX.77})$$

Решение (1) отвечает паразелектрической фазе; решения (2), (3) и (4) — случаям, когда сегнетоэлектрическая ось направлена соответственно по ребру, по диагонали грани и по телесной диагонали куба, то есть тетрагональной, ромбической и ромбоэдрической фазам.

Значения свободной энергии, соответствующие решениям (77), будут:

$$\left. \begin{array}{l} F = 0 \\ F = \frac{1}{6} \gamma_0 P_z^6 + \frac{1}{4} \beta_1 P_z^4 + \frac{1}{2} \alpha P_z^2 \\ F = \frac{1}{3} \gamma_1 P_z^6 + \frac{1}{2} (\beta_1 + \beta_2) P_z^4 + \alpha P_z^2 \\ F = \frac{1}{2} \gamma_1 P_z^6 + \frac{3}{4} (\beta_1 + 2\beta_2) P_z^4 + \frac{3}{2} \alpha P_z^2 \end{array} \right\} \quad (\text{IX.78})$$

Появление указанных фаз возможно при выполнении условий минимума F_0 , имеющих вид:

$$\left. \begin{array}{l} \alpha > 0 \\ \alpha + \beta_2 P_z^2 > 0, \quad \frac{1}{2} \beta_1 + \gamma_1 P_z^2 > 0 \\ \alpha + 2\beta_2 P_z^2 > 0, \quad \frac{1}{2} \beta_1 + \gamma_1 P_z^2 > 0 \\ \frac{1}{2} \beta_1 + \gamma_1 P_z^2 > 0 \end{array} \right\} \quad (\text{IX.79})$$

Если α положительно и достаточно велико, то минимум будет при $F = 0$. Устойчива паразелектрическая фаза. Положим, что коэффициенты β и γ_1 постоянны. Тогда с уменьшением α минимальное значение свободной энергии последовательно отвечает решениям (2), (3) и (4). Таким образом, термодинамическая теория правильно передает число и последовательность появления сегнетоэлектрических фаз в BaTiO_3 . С помощью четырех экспериментальных величин (T_k , T_0 , C и P_s) теория количественно описывает температурную зависимость спонтанной поляризации, диэлектрической про-

нициаемости (рис. 137) и изменения параметров элементарных точек (рис. 138) для всех модификаций титаната бария.

е) Превращение при постоянном объеме. Интересным результатом теории в этом случае является установление положительности коэффициента

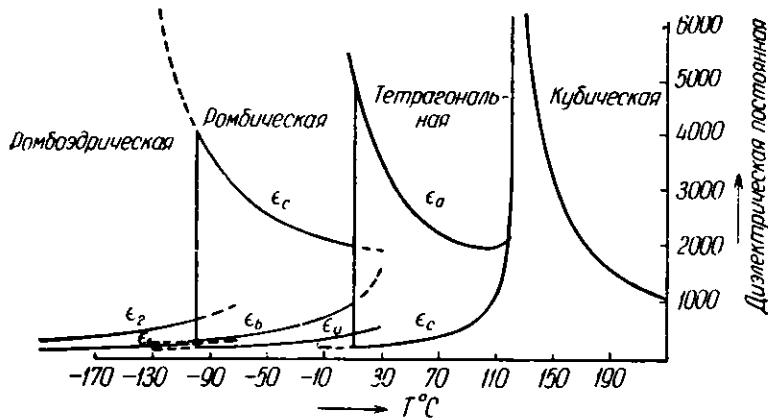


Рис. 137. Теоретические кривые температурной зависимости диэлектрической проницаемости для монокристалла титаната бария

$\beta_2 > 0$ для первого сегнетоэлектрического превращения в титанате бария. Следовательно, в зажатом кристалле имеет место переход II рода, тогда как в свободном кристалле — I рода. Скачкообразность превращения в свободном кристалле обусловлена видом зависимости между поляризацией и де-

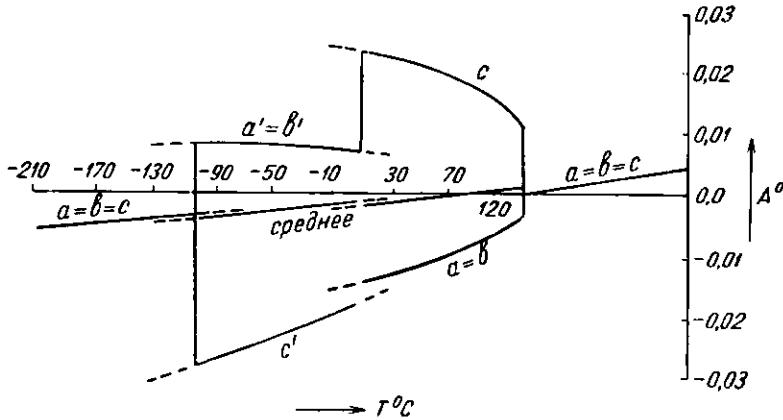


Рис. 138. Теоретические кривые изменения параметров элементарной ячейки различных модификаций титаната бария

формацией. Относительное удлинение оси c при тетрагональном превращении пропорционально квадрату спонтанной поляризации $\frac{\Delta c}{c} \sim P_s^2$.

Приближенность изложенной теории связана с использованием одних и тех же коэффициентов разложения свободной энергии для различных фаз, хотя превращение может быть скачкообразным. Допустимость такого

приближения обусловлена сравнительной малостью скачков при сегнетоэлектрических превращениях, вследствие чего выводы теории хорошо согласуются с опытом (за исключением области вблизи точки Кюри).

Антисегнетоэлектрики

а) Основные свойства антисегнетоэлектриков. В некоторых диэлектриках наблюдаются фазовые превращения, имеющие почти все признаки сегнетоэлектрических превращений: прохождение диэлектрической проницаемости через максимум, скачок теплоемкости, изменение симметрии и размеров элементарной ячейки. В то же время в них имеются и существенные отличия: отсутствие петли гистерезиса и спонтанной поляризации. Примером подобного диэлектрика является цирконат свинца $PbZrO_3$, относящийся к перовскитному семейству. Как видно из рис. 139, на кривой $\epsilon(T)$ наблюдается острый максимум при $T_k = 230^\circ C$. Правее максимума соблюдается закон Кюри — Вейсса ($C = 1,6 \cdot 10^5 ^\circ C$, $T_0 = 193^\circ C$). Симметрия кристалла в точке превращения понижается и из кубической становится ромбической. Различие превращения в цирконате свинца с сегнетоэлектрическим превращением в титанате бария состоит в следующем: 1) отсутствует петля гистерезиса, 2) электрическое поле понижает точку Кюри в $PbZrO_3$ (рис. 140) и повышает в $BaTiO_3$, 3) в $PbZrO_3$ возникает сверхструктура $a \approx \sqrt{2}a_t$, $b \approx 2\sqrt{2}a_t$, $c \approx 2c_t$ на основе псевдотетрагональных подъячеек a_t , c_t перовскитного типа, 4) тетрагональная подъячейка сжата $c_t/a_t \approx 0,99$, тогда как в $BaTiO_3$ имеет место растяжение, 5) уменьшается объем $PbZrO_3$ и увеличивается объем $BaTiO$ в точке Кюри при охлаждении, 6) показатель преломления в $PbZrO_3$ имеет наименьшее значение в направлении оси a ($n_b - n_a = -0,039$; $n_c - n_a = 0,024$), перпендикулярной к псевдотетрагональной оси, тогда как в $BaTiO_3$ показатель преломления имеет наименьшее значение в направлении тетрагональной оси, вдоль которой происходит смещение ионов.

Решающее значение для определения природы превращения имела расшифровка структуры низкотемпературной модификации цирконата свинца, выполненная на монокристалле (Савачуги и др., 1951). Эта структура показана на рис. 141, где a и b — направления осей ромбической структуры. Кратное увеличение объема элементарной ячейки обусловлено тем, что ниже точки превращения возникают антипараллельные смещения ионов Pb . Смещения происходят в основном в плоскости ab и направлены вдоль ромбической оси a , что объясняет уменьшение отношения $c_t/a_t < 1$. Сверхструктура образована антипараллельным расположением сдвоенных параллельных цепочек, что объясняет удвоение оси b по сравнению с a . В результате анти-

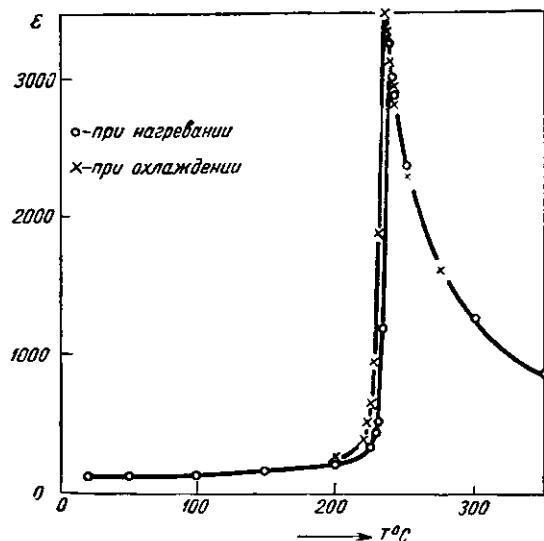


Рис. 139. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для поликристаллического $PbZrO_3$

параллельных смещений в структуре или в проекции структуры сохраняется центр симметрии. В центросимметричных структурах невозможен возникновение ни электретного, ни сегнетоэлектрического состояния.

Изложенное показывает, что при фазовом превращении в цирконате свинца возникают антипараллельные смещения ионов, что приводит к взаим-

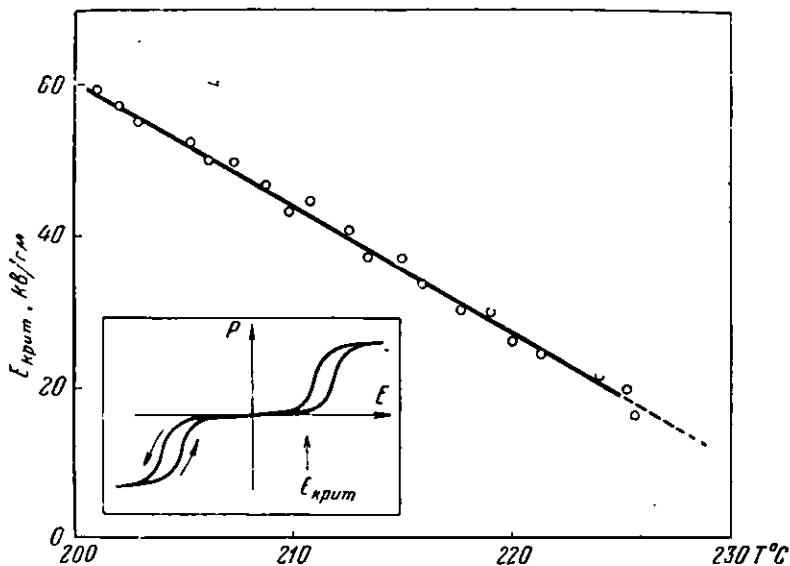


Рис. 140. Понижение точки превращения в PbZrO_3 в электрическом поле

ной компенсации значительных по величине элементарных электрических моментов, вызванных смещением ионов. Векторы спонтанной поляризации подрешеток кристалла направлены антипараллельно и взаимно компенсируют друг друга. Результирующая поляризация кристалла равна нулю.

Подобное состояние диэлектрика получило название антисегнетоэлектрического, а температура превращения — антисегнетоэлектрической точки Кюри.

Отметим, что антипараллельные смещения ионов в какой-либо плоскости могут сопровождаться параллельными смещениями по нормали к плоскости. Это приведет к наложению сегнето- и антисегнетоэлектрического состояний в одном и том же кристалле. Сегнетоэлектрический эффект может замаскировать антисегнетоэлектрическое состояние. Для выяснения типа и анизотропии состояния существенное значение имеют структурные исследования и диэлектрические измерения на монокристаллах.

Антисегнетоэлектричество (без наложения сегнетоэлектричества) возможно во всех кристаллических классах, в которых нет полярных направлений, то есть в 22 классах из общего числа 32 классов. Эти 22 класса включают 11 классов без центров симметрии.

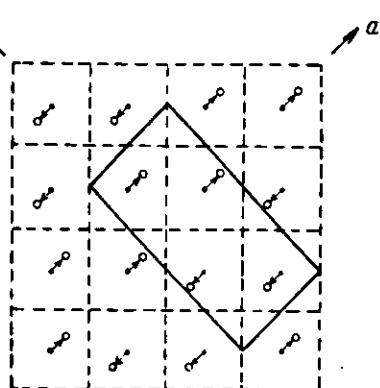


Рис. 141. Сверхструктура в PbZrO_3

Параллельных смещений в структуре или в проекции структуры сохраняется центр симметрии. В центросимметричных структурах невозможен возникновение ни электретного, ни сегнетоэлектрического состояния.

Изложенное показывает, что при фазовом превращении в цирконате свинца возникают антипараллельные смещения ионов, что приводит к взаим-

б) Влияние электрического поля. При приложении сильного электрического поля к керамическому образцу PbZrO_3 при температурах несколько ниже точки Кюри удается наблюдать появление двойной петли для сегнетоэлектриков выше точки Кюри. Однако в первом случае часть кривой между петлями соответствует антисегнетоэлектрическому состоянию, тогда как во втором — паразелектрическому. Электрическое поле вызывает в цирконате свинца переход из антисегнетоэлектрического состояния в сегнетоэлектрическое. Из кривой зависимости температуры превращения от напряженности поля $T_k = T_k(E_k)$ (рис. 140) можно определить разность энергий сегнето- и антисегнетоэлектрической фаз. Эти энергии оказываются очень близкими. При 230°C теплота превращения в цирконате свинца $q = \frac{4 \text{ кал}}{\text{моль}}$. Рентгенографическое исследование в сильном электрическом поле, сохраняющем сегнетоэлектрическую модификацию, показывает, что она является ромбоэдрической, с ячейкой, слегка вытянутой вдоль телесной диагонали ($\alpha < 90^\circ$).

в) Влияние изоморфного замещения. На рис. 142 показаны результаты рентгенографического анализа системы $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ при комнатной температуре.

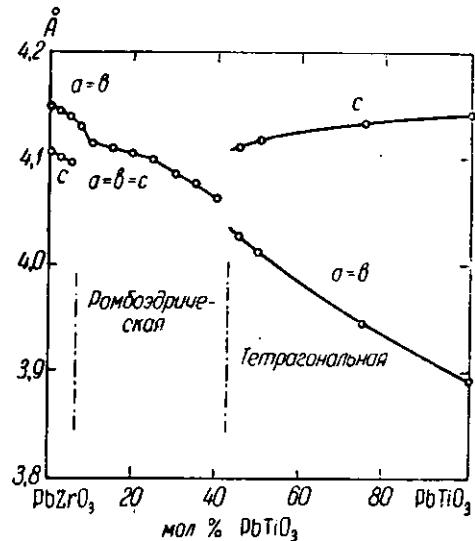


Рис. 142. Изменение параметров элементарных ячеек в зависимости от концентрации в системе $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ при комнатной температуре

Рентгенографическое исследование в сильном электрическом поле, сохраняющем сегнетоэлектрическую модификацию, показывает, что она является ромбоэдрической, с ячейкой, слегка вытянутой вдоль телесной диагонали ($\alpha < 90^\circ$).

На рис. 142 показаны результаты $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ при комнатной температуре. Один из компонентов этой системы сегнето-, а другой — антисегнетоэлектрик. При комнатной температуре один из компонентов обладает тетрагональной, а другой ромбической ячейкой. Непрерывного ряда твердых растворов при этом не образуется. При сравнительно небольших концентрациях титана появляется ромбоэдрическая сегнетоэлектрическая фаза, аналогичная фазе, наблюдаемой при сегнетоэлектрическом превращении в чистом PbZrO_3 в электрическом поле. При большем содержании титана появляется вторая сегнетоэлектрическая фаза на основе твердого раствора цирконата в тетрагональном PbTiO_3 .

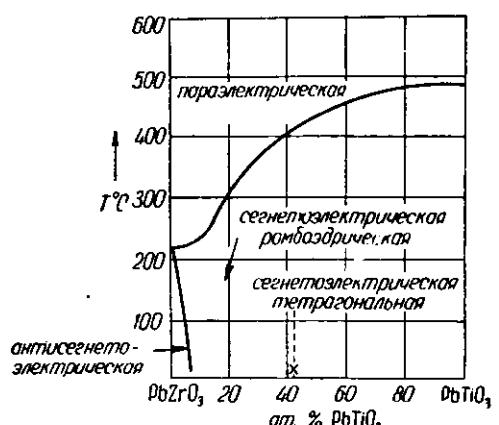


Рис. 143. Фазовая диаграмма системы $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$

На рис. 143 изображена область диаграммы состояния $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$. При достаточно высоких температурах образуется непрерывный ряд твердых растворов $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ с кубической структурой (параэлектрическая фаза). При более низких тем-

пературах возникают сегнето- и антисегнетоэлектрическая фазы. С увеличением содержания титана T_k антисегнетоэлектрического превращения быстро убывает, а T_k сегнетоэлектрического превращения — возрастает.

Аналогична последовательность фаз в системе $(\text{Pb}, \text{Ba})\text{ZrO}_3$ (рис. 144), тогда как в системе $(\text{Pb}, \text{Sr})\text{ZrO}_3$ наблюдается появление двух антисегнетоэлектрических фаз: ромбоэдрической и тетрагональной. Обе указанные фазы были обнаружены в чистом PbHfO_3 , имеющем две антисегнетоэлектрические точки Кюри ($T_k = 215$ и 165°C).

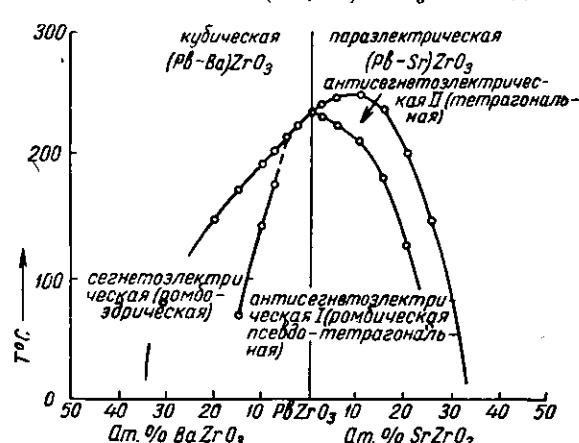


Рис. 144. Фазовые диаграммы систем $(\text{Pb}, \text{Ba})\text{ZrO}_3$ и $(\text{Pb}, \text{Sr})\text{ZrO}_3$

электрические и одна фаза с наложением сегнето- состояний. В трехокиси вольфрама установлены две анти- и одна сегнетоэлектрическая фазы. В группе фосфата калия антисегнетоэлектрические превращения обнаружены у фосфата и арсената аммония. Размеры элементарной ячейки кристалла при этом превращении сохраняются, но ячейка из объемноцентрированной становится примитивной (аналогия с изменением решетки Бравэ при атомном упорядочении в $\beta\text{-CuZn}$). Ромбические фазы фосфата и арсената аммония являются примером антисегнетоэлектрических фаз без центра симметрии. В превращении здесь, так же как в фосфате калия и тартратах, участвуют атомы водорода. На это указывает то, что дегидрирование соединения значительно повышает точку Кюри. В квасцах антисегнетоэлектрические превращения мало изучены.

Искажения кубической структуры и возникновение сверхструктур известно у ряда других представителей перовскитной группы, в том числе у перовскита CaTiO_3 . CaTiO_3 имеет ромбическую сверхструктуру ($\sqrt{2}a \times 2a \times \sqrt{2}a$). С повышением температуры структура приближается к кубической (рис. 145), однако вплоть до 900°C сохраняются признаки сверхструктуры и не наблюдается фазового превращения. Аналогичные сверхструктурные ячейки имеют NaTaO_3 и CdTiO_3 . В tantalате натрия переход к кубической структуре происходит при $T_k = 475^\circ\text{C}$, тогда как в

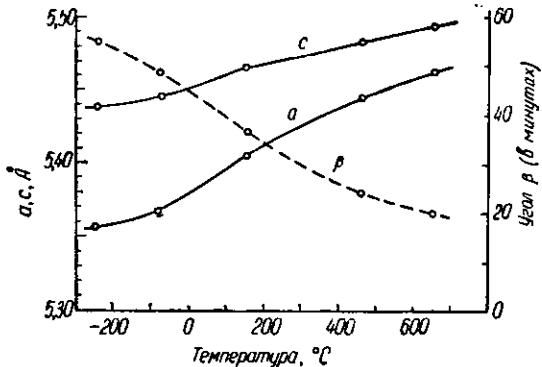


Рис. 145. Зависимость параметров a и c ромбической сверхструктуры и моноклинного угла β в CaTiO_3 от температуры

Таблица 56

Кристаллы с антисегнетоэлектрическими фазами

Название кристалла и формула	Температуры фазовых превращений °С, симметрия и тип фазы (<i>P</i> — пара, <i>A</i> — анти, <i>S</i> — сегнетоэлектрик)	Литера-тура
Цирконат свинца PbZrO_3	куб. <i>P</i> 230° ромбич. <i>A</i> $a = \sqrt[3]{2}a \times 4a \times \sqrt[3]{2}a$	1
Гафният свинца PbHfO_3	куб. <i>P</i> 215° тетраг. <i>AI</i> 163° ромбич. <i>AI</i> $a = \sqrt[3]{2}a \times 4a \times \sqrt[3]{2}a$	2
Ниобат натрия NaNbO_3	куб. <i>P</i> 638° тетраг. <i>PII</i> 500° ромбич. <i>AI</i> 350° ромбич. <i>AI</i> 210° монокл. <i>AIII</i> <i>lb</i> $\sqrt[3]{2}a \times 4a \times \sqrt[3]{2}a$ <i>SIIb</i>	3
Танталат натрия NaTaO_3	куб. <i>P</i> 475° ромбич. <i>A</i> $\sqrt[3]{2}a \times 2a \times \sqrt[3]{2}a$	17
Титанат кальция CaTiO_3	ромбич. <i>A</i> ? $\sqrt[3]{2}a \times 2a \times \sqrt[3]{2}a$	16
Титанат кадмия CdTiO_3	$\sqrt[3]{2}a \times 2a \times \sqrt[3]{2}a$	17
Трехокись вольфрама WO_3	тетраг. <i>P</i> 900° тетраг. <i>AI</i> 700° монокл. <i>AI</i> — 10° ? <i>S</i>	4—7
Фосфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$	тетраг. $\bar{J}\bar{4}d2$ <i>P</i> — 125° ромбич. <i>P2_12_1</i> , <i>A</i>	8 - 10
Дейтерофосфат аммония $(\text{ND}_4)_2\text{PO}_4$	тетраг. $\bar{J}\bar{4}d2$ <i>P</i> — 31° ромбич. <i>P2_12_1</i> , <i>A</i>	
Арсенат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{AsO}_4$	тетраг. $\bar{J}\bar{4}d2$ <i>P</i> — 57° ромбич. <i>P2_12_1</i> , <i>A</i>	11 - 12
Дейтероарсенат аммония $(\text{ND}_4)_2\text{AsO}_4$	тетраг. $\bar{J}\bar{4}d2$ <i>P</i> — 31° ромбич. <i>P2_12_1</i> , <i>A</i>	
Периодат серебра $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$	тригон. <i>R3c</i> <i>P</i> тригон. <i>A</i>	13
Периодат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$	тригон. <i>R3c</i> <i>P</i> тригон. <i>A</i>	14
Квасцы $[\text{R}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{[SO}_4]$	кубич. <i>P</i> T_k (<i>A</i>) зависит от типа <i>R</i> и <i>M</i>	15

К табл. 56

1. E. Sawaguchi, H. Maniwa, S. Hoshino. Phys. Rev., 83, 1078, 1951.
2. G. Shirane, R. Pepinsky. Phys. Rev., 91, 812, 1953.
3. P. Voidsen. Acta Cryst., 4, 373, 1951.
4. H. Bräkken. ZS. Krist., 78, 484, 1931.
5. R. Ueda, T. Tchinokawa. Phys. Rev., 82, 563, 1951.
6. W. L. Kehl, R. G. Hay, D. Wahl. Phys. Rev., 82, 774, 1951.
7. R. Ueda, I. Kobayashi. Phys. Rev., 91, 1565, 1953.
8. B. C. Frazer, R. Pepinsky. Acta Cryst., 6, 273, 1953.
9. H. A. Levy, S. H. Simonsen. Phys. Rev., 93, 1120, 1954.
10. G. E. Bacon, R. S. Pease. Proc. Roy. Soc., 220A, 397, 1953; 230A, 359, 1955.
11. E. A. Wood, W. S. Merz, B. T. Matthiessen. Phys. Rev., 87, 544, 1952.
12. B. C. Frazer. Phys. Rev., 91, 246, 1953.
13. H. Gränicher, W. Petter. Helv. Phys. Acta, 27, 216, 1954.
14. G. Busch, W. Kaenzig, W. M. Meier. Helv. Phys. Acta, 26, 385, 1953.
15. R. Pepinsky, F. Shirane. Phys. Rev., 102, 1181, 1956.
16. H. F. Kay, P. C. Bailey. Acta Cryst., 10, 219, 1957.
17. H. F. Kay, I. L. Mills. Acta Cryst., 10, 213, 1957.

титанате кадмия переход не наблюдается. Перовскит и титанат кадмия представляют собой антисегнетоэлектрики с высокими температурами превращения (антиэлектреты).

Обобщение феноменологической теории спонтанной поляризации

а) Свободная энергия кристалла, состоящего из двух поляризованных подрешеток. Киттель (1951), еще до открытия антисегнетоэлектриков, исходя из аналогии с антиферромагнетиками, дал обобщенное выражение свободной энергии диэлектрика, описывающее антисегнетоэлектрическое состояние. Возьмем в простейшем случае кристалл, структуру которого представим как совокупность двух одинаковых подструктур *a* и *b*. Разложим поляризацию кристалла на сумму поляризаций подструктур, которые обозначим P_a и P_b . Внутренние поля, действующие на узлы этих подструктур, будут

$$\begin{aligned} E_a &= E - s_1 P_a - s_2 P_b, \\ E_b &= E - s_1 P_b - s_2 P_a, \end{aligned} \quad (\text{IX},80)$$

где E — внешнее поле, s_1 и s_2 — структурные коэффициенты, положительные для антисегнетоэлектрического состояния. Поляризации подрешеток пропорциональны внутренним полям.

$$E_a = kP_a; \quad E_b = kP_b, \quad (\text{IX},81)$$

где коэффициент пропорциональности связан с поляризуемостью *a* частиц кристалла соотношением $k = (Na)^{-1}$. Вводя (81) в формулы (80), получим уравнения для поляризуемостей подструктур

$$(k - s_1)P_a + s_2P_b = E, \quad s_2P_a + (k - s_1)P_b = E. \quad (\text{IX},82)$$

При $E = 0$ уравнения (82) имеют решения, отличные от нуля при равенстве нулю детерминанта

$$\begin{vmatrix} k - s_1 & s_2 \\ s_2 & k - s_1 \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{IX},83)$$

Из (83) находим два корня для k :

$$k_1 = s_1 - s_2; \quad k_2 = s_1 + s_2. \quad (\text{IX},84)$$

Из (82) получаем

$$\frac{P_a}{P_b} = -\frac{s_2}{k - s_1}. \quad (\text{IX},85)$$

Подставляя сюда значения k из (84), находим для $k_1 P_a = P_b$, для $k_2 P_a = -P_b$.

Первое решение описывает сегнетоэлектрическое, а второе — антисегнетоэлектрическое состояние. Найдем изменение электрической восприимчивости μ в точке превращения. Складывая уравнения (82), получим

$$(k - s_1 + s_2)(P_a + P_b) = 2E. \quad (\text{IX},86)$$

Отсюда

$$\mu = \frac{P_a + P_b}{E} = \frac{2}{k - s_1 + s_2}. \quad (\text{IX},87)$$

В сегнетоэлектрической точке Кюри восприимчивость становится бесконечно большой ($\mu_{k_1} \rightarrow \infty$ («поляризационная катастрофа»), тогда как в антисегнетоэлектрической точке Кюри восприимчивость сохраняет конечное значение ($\mu_{k_2} = \frac{1}{s_2}$).

Свободную энергию кристалла, состоящего из двух поляризованных подструктур, запишем в виде

$$F(P_a, P_b) = \alpha_1(P_a^2 + P_b^2) + \alpha_2 P_a P_b + \beta(P_a^4 + P_b^4) + \gamma(P_a^6 + P_b^6) + \dots \quad (\text{IX},88)$$

Для напряженности поля получим

$$\frac{\partial F}{\partial P_a} = E = 2\alpha_1 P_a + \alpha_2 P_b + 4\beta P_a^3 + 6\gamma P_a^5 + \dots \quad (\text{IX},89)$$

6) Антисегнетоэлектрическое превращение II рода. Ограничимся первыми тремя членами разложения в (88) и (89). При отсутствии внешнего поля ($E = 0$) для спонтанной поляризации подструктур ($P_a = -P_b$) находим

$$P_{as}^2 = P_{bs}^2 = \frac{\alpha_2 - 2\alpha_1}{4\beta}. \quad (\text{IX},90)$$

Если $\alpha_1 < 0$, то в точке перехода из пара- в сегнетоэлектрическое состояние спонтанная поляризация меняется непрерывно. В точке Кюри

$$P_{as}^2 = 0, \quad \alpha_2 = 2\alpha_1. \quad (\text{IX},91)$$

Положим, что на кристалл действует слабое внешнее поле ΔE , вызывающее изменение поляризации

$$\Delta P = \Delta P_a + \Delta P_b.$$

Дифференцируя (89) и аналогичное выражение для $E = \frac{\partial F}{\partial P_b}$ по E и складывая результат дифференцирования, найдем

$$2\Delta E = (2\alpha_1 + \alpha_2 + 12\beta P_{as}^2) \Delta P. \quad (\text{IX},92)$$

Отсюда

$$\mu = \frac{\Delta P}{\Delta E} = \frac{2}{2\alpha_1 + \alpha_2 + 12\beta P_{as}^2}. \quad (\text{IX},93)$$

Ниже точки Кюри справедливо (90). Вводя значение (93), находим

$$\mu = \frac{1}{2(\alpha_2 - \alpha_1)}, \quad (\text{IX},94)$$

что в точке Кюри при $\alpha_2 = 2\alpha_1$ дает

$$\mu_{T_k} = \frac{1}{\alpha_2}. \quad (\text{IX},95)$$

Выше точки Кюри $P_{as}^* = 0$ и из (93) имеем

$$\mu = \frac{2}{2x_1 + x_2}. \quad (\text{IX,96})$$

В точке Кюри получаем

$$\mu_{T_k}^+ = \frac{1}{x_2}, \quad (\text{IX,97})$$

что совпадает с (95). Таким образом, в точке Кюри восприимчивость и диэлектрическая проницаемость меняются непрерывно.

Положим, что коэффициент первого члена разложения в (89) линейно зависит от температуры

$$x_1 = \frac{1}{2}x_2 + \lambda(T - T_k), \quad (\text{IX,98})$$

где $\lambda = \frac{1}{C}$ — величина, обратная постоянной Кюри. Из (91) и (99) находим параболическую зависимость спонтанной поляризации подструктур от температуры

$$P_{as}^* = P_{bs}^* = \frac{\lambda}{2\beta}(T_k - T). \quad (\text{IX,99})$$

Для восприимчивости выше и ниже точки превращения имеем

$$\mu = \frac{1}{x_2 + \lambda(T - T_k)}, \quad (T > T_k); \quad \mu = \frac{1}{x_2 - 2\lambda(T_k - T)}, \quad (T < T_k). \quad (\text{IX,100})$$

Если $\lambda > 0$, то антисегнетоэлектрическая область лежит ниже T_k и кривая $\epsilon(T)$ проходит через максимум. Если $\lambda < 0$, то антисегнетоэлектрическая область лежит выше T_k и кривая $\epsilon(T)$ проходит через минимум при T_k .

в) Антисегнетоэлектрическое превращение I рода. В выражении свободной энергии учтем член 6-го порядка. Спонтанная поляризация ($E = 0$) в антисегнетоэлектрической области ($P_a = -P_b$) в этом случае определяется уравнением

$$6\gamma P_{as}^* + 3P_{as}^* + (2x_1 - x_2) = 0. \quad (\text{IX,101})$$

Второе уравнение получаем из условия $F = 0$, что дает

$$2\gamma P_{as}^* + 2\beta P_{as}^*(2x_1 - x_2) = 0. \quad (\text{IX,102})$$

Уравнения (101) и (102) приводят к решениям (при $T = T_k$)

$$P_{as}^* = \frac{x_2 - 2x_1}{\beta}, \quad P_{as}^* = \frac{2x_1 - x_2}{2\gamma}. \quad (\text{IX,103})$$

Отсюда находим связь между коэффициентами разложения в точке Кюри

$$\beta^2 = 2\gamma(2x_1 - x_2). \quad (\text{IX,104})$$

Аналогично (93) получим выражение для восприимчивости

$$\eta = \frac{\Delta P}{\Delta E} = \frac{2}{2x_1 + x_2 + 12\beta P_{as}^* + 30\gamma P_{as}^*}. \quad (\text{IX,105})$$

Ниже точки Кюри справедливо (103), поэтому

$$\eta^- = \frac{1}{4x_1 - x_2}. \quad (\text{IX,106})$$

Выше точки Кюри $P_{as}^* = 0$, поэтому

$$\eta^+ = \frac{2}{2x_1 + x_2}. \quad (\text{IX,107})$$

Как следует из формы кривой свободной энергии, переход из пара- в анти-сегнетоэлектрическое состояние в этом случае происходит скачком. Условия непрерывности перехода (91) не выполняются. Восприимчивость и диэлектрическая проницаемость в точке Кюри меняются скачком.

Простейшая модель сегнето- и антисегнетоэлектрика

Выше (§ 2) было показано, что для простой кубической решетки со свободно вращающимися диполями антиполярная структура (рис. 126, а) энергетически выгоднее полярной. Поэтому для такой дипольной системы антисегнетоэлектричество более вероятно, чем сегнетоэлектричество. Такаги рассмотрел модель на основе кубической объемноцентрированной структуры, в вершинах ячеек которой размещаются свободно вращающиеся диполи, обладающие собственным моментом p_0 , а в центрах — ионы (рис. 146). Диполи и ионы могут взаимно поляризоваться. Поляризуемость диполей и ионов α_1 и α_2 (не смешиваться с коэффициентами разложения свободной энергии). Дипольную решетку разложим на две подрешетки. Поляризацию кристалла можно представить в виде суммы трех частей: $P = P_1 + P_2 + P_3$, где P_1 и P_2 — поляризация дипольных подрешеток, P_3 — ионной подрешетки. Анализ свободной энергии системы показывает, что при отсутствии внешнего поля возможны два решения со спонтанными поляризациями подрешеток, отличными от нуля. Одно из них соответствует антипараллельному расположению диполей, а другое — параллельному.

Для антисегнетоэлектрического случая температура Кюри и поляризации подрешеток определяются формулами:

$$T_a = \frac{p_0^2}{6kv} \cdot \frac{s_{11} - s_{12}}{\left[1 - \frac{\alpha_1}{2v}(s_{11} - s_{12})\right]^2}, \quad P_1 = -P_2 = \frac{p_0 L(x)}{2v} \times \\ \times \frac{1}{1 - \frac{\alpha_1}{2v}(s_{11} - s_{12})}; \quad P_3 = 0, \quad (\text{IX},108)$$

где v — объем элементарной кубической ячейки, $L(x)$ — функция Ланже-Бенна, s_{11} и s_{12} — структурные коэффициенты

$$\left(s_{11} = s_{22} = \frac{1}{3} + 0,426; \quad s_{12} = \frac{1}{3} - 0,426; \right. \\ \left. s_{13} = s_{23} = s_{33} = \frac{1}{3} \right).$$

Для сегнетоэлектрического случая

$$T_s = \frac{p_0^2}{6kv} \cdot \frac{2}{3 \left[1 - \frac{(\alpha_1 + \alpha_2)}{3v}\right]}; \quad P_1 = P_2 = \frac{p_0 L(x)}{2v} \frac{1 - \frac{\alpha_2}{3v}}{1 - \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{3v}};$$

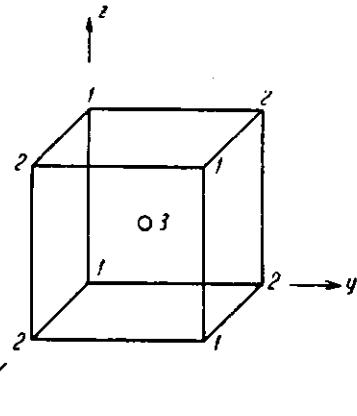


Рис. 146. Модель кубического диэлектрика. В вершине ячейки помещаются диполи (1, 2), в центре ячейки поляризующиеся ионы (3)

$$P_3 = \frac{p_0 L(x)}{2v} \frac{\frac{2}{3} \frac{\alpha_2}{v}}{1 - \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{3v}}. \quad (\text{IX},109)$$

Относительная устойчивость обеих конфигураций определяется значением параметра $Q = \frac{T_s}{T_a}$. При $Q < 1$ устойчива антисегнетоэлектрическая конфигурация, а при $Q > 1$ — сегнетоэлектрическая. Параметр Q зависит только от поляризуемостей компонентов модели

$$Q = \frac{T_s}{T_a} = 1,76 \left(\frac{2v - 0,85\alpha_1}{3v - \alpha_1 - \alpha_2} \right)^2. \quad (\text{IX},110)$$

При данном значении Q уравнение (110) определяет на плоскости (α_1, α_2) прямую линию. На рис. 147 показаны прямые $Q = \text{const}$. Ниже $Q = 1$ устойчиво антисегнетоэлектрическое решение, а выше — сегнетоэлектрическое. Большую роль в установлении сегнетоэлектрического состояния играет поляризуемость ионов модели. Увеличение этой поляризуемости повышает устойчивость сегнетоэлектрического состояния. Полученные результаты сохраняют свое значение также для модели, в которой вращающиеся диполи заменены индуцированными диполями.

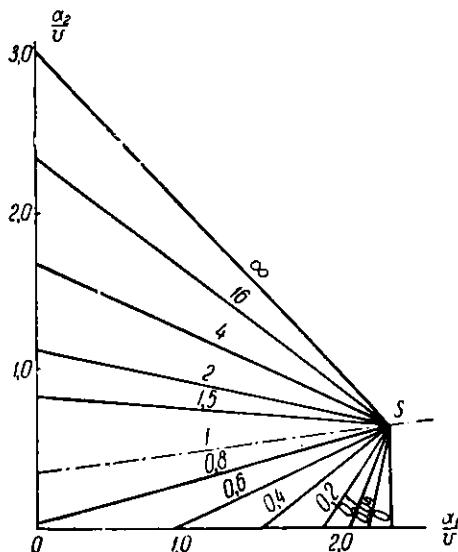


Рис. 147. Прямые постоянных значений $Q = T_s/T_a$; в области, лежащей выше пунктирной прямой, $Q = 1$, более устойчива сегнетоэлектрическая фаза, в области, лежащей ниже, — антисегнетоэлектрическая фаза

помощью рентгенографии. Для выяснения картины атомных смещений и определения их величин (точная локализация легких атомов в присутствии тяжелых атомов металла) необходимо использование нейтронографии.

а) Структура тетрагональных модификаций BaTiO_3 и PbTiO_3 . Ячейка тетрагональной модификации титаната бария ($a_t = 3,980$; $c_t = 4,026 \text{ \AA}$; $c_t/a_t = 1,011$) по сравнению с кубической ячейкой, размеры которой линейно проэкстраполированы до комнатной температуры, растянута по оси c на 0,6% и сжата по оси a на 0,25%, что соответствует небольшому увеличению объема при сегнетоэлектрическом превращении. Деформация ячейки сопровождается небольшими смещениями ионов из симметричных положений, занимаемых ими в кубической модификации. В PbTiO_3 деформация ячейки больше ($a_t = 3,90$; $c_t = 4,15 \text{ \AA}$; $c_t/a_t = 1,060$). Структура тетраго-

Структурный механизм диэлектрических фазовых превращений

Знание атомной структуры сегнето- и антисегнетоэлектриков выше и ниже точек превращения необходимо для выяснения структурного механизма превращения и создания микроскопической теории рассматриваемых явлений. Фазовый анализ сегнето- и антисегнетоэлектриков, определение симметрии и измерение деформаций ячеек при диэлектрических фазовых превращениях выполняются с

нальной модификации типа перовскита ABO_3 определяется следующими положениями атомов:

$$\begin{aligned} \text{A}(0, 0, 0 + \delta Z_A), \quad \text{B}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + \delta Z_B\right) \\ \text{O}_1\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \delta Z_{\text{O}_1}\right), \quad 2\text{O}_{\text{II}}\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} + \delta Z_{\text{O}_{\text{II}}}; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + \delta Z_{\text{O}_{\text{II}}}\right), \end{aligned}$$

где δZ_i — смещения ионов вдоль оси Z . Основываясь на значении параметра

$$t = \frac{r_A + r_B}{\sqrt{2(r_B + r_0)}}, \quad (\text{IX.111})$$

определяющего контакты ионов типа А и В с ионами кислорода ($t = 1$ отвечает плотным контактам ионов, $t > 1$ и $t < 1$ — соответственно свободному размещению катионов типа В или типа А), можно связать начало отсчета с катионами, плотно контактирующими с анионным каркасом кристалла. Для BaTiO_3 , $t > 1$, для PbTiO_3 , $t < 1$. Поэтому для этих соединений пришлось бы по-разному выбирать начало координат. В целях удобства сравнения ионных смещений в обоих кристаллах связем начало координат с ионами кислорода, лежащими на боковых гранях, $\delta Z_{\text{O}_{\text{II}}} = 0$. Смещения ионов по рентгено- и нейтронографическим данным, полученным для однодоменного кристалла, снимавшегося с этой целью в постоянном электрическом поле, таковы:

ABO_3	δZ_A	δZ_B	δZ_{O_1}	$\delta Z_{\text{O}_{\text{II}}}$
BaTiO_3	0,06	0,12	-0,03	(0,00) Å
PbTiO_3	0,47	0,30	0,00	(0,00)

Атомные смещения для обоих кристаллов схематически изображены на рис. 148. Малая величина смещения иона O_1 указывает на сравнительно

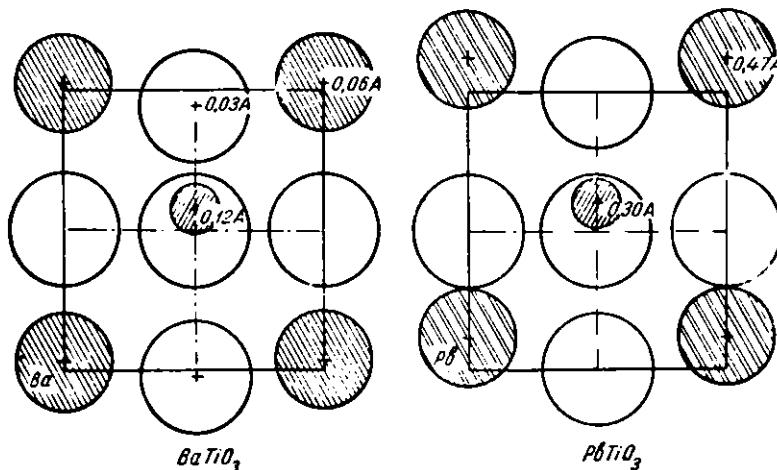


Рис. 148. Смещение ионов в тетрагональных модификациях BaTiO_3 и PbTiO_3 .

небольшую деформацию кислородного каркаса структуры. Кислородные октаэдры в тетрагональной модификации титаната бария сохраняют правильную форму. Смещения катионов в PbTiO_3 в 5–6 раз больше, чем в BaTiO_3 , что соответствует различию в степени тетрагональной деформации (6 и 1%). Характер смещений катионов в обоих соединениях различен: в PbTiO_3

больше смещается катион типа А, тогда как в BaTiO_3 — катион типа В. Это согласуется с различием в плотности контактов катионов с ближайшими ионами кислорода в кубических модификациях, характеризуемым фактором t .

Вследствие деформации системы отсчета при фазовом превращении смещения ионов δz_i сами по себе не передают всех изменений структурных конфигураций для ионов разного типа. Структурные конфигурации определяются межатомными расстояниями и валентными углами. Значения межатомных расстояний М—О для обоих соединений при комнатной температуре даны в табл. 57.

Таблица 57

Межатомные расстояния М—О в BaTiO_3 и PbTiO_3 при комнатной температуре, Å

Катион		Координатно-ионный полиздр	Анион	BaTiO_3 $t > 1$	PbTiO_3 $t < 1$	
<i>A</i>	Ba или Pb	икосаэдр	O_{II} верхние (4 связи)	2,80	2,53	
			O_I (4 связи)	2,82	2,80	
			O_{II} нижние (4 связи)	2,88	3,20	
<i>B</i>	Ti	октаэдр	O_I верхний	1,86	1,78	
			O_{II} (4 связи)	2,00	1,98	
			O_I нижний	2,17	2,38	
Длина периодов			a	3,99	3,90	
			c	4,03	4,15	
Параметр			t	1,03	0,98	

В кубической модификации ионы типа А находятся в центрах правильных икосаэдров, а ионы типа В — в центрах правильных октаэдров. В тетрагональных модификациях кубическая симметрия этих полиздротов нарушается. Вследствие смещения катионов вдоль одной из осей куба в октаэдрах значительно укорачивается одно из расстояний М—О, а другое соответственно увеличивается (рис. 149, *a* и *б*). В икосаэдрах укорачиваются 4 расстояния М—О, а 4 других — увеличиваются (рис. 149, *в*). Укорочение расстояний измеряется десятыми долями ангстрема и составляет величину 6—9%, значительную по сравнению с суммами ионных радиусов ($\text{Ti} - \text{O}$ 1,96 Å; $\text{Pb} - \text{O}$ 2,78 Å). Смещения катионов приводят к расщеплению координационных чисел для октаэдров на $6 = 1 + 4 + 1$ и для икосаэдров на $12 = 4 + 4 + 4$. Понижение координационного числа, независимо от типа химической связи, сопровождается укорочением межатомных расстояний (табл. 37, стр. 184). Этот эффект проявляется и в рассматриваемых сегнетоэлектрических превращениях. Смещения катионов из симметричных положений сопровождаются соответствующей деформацией валентных углов.

Знание структуры и эффективных зарядов ионов позволяет вычислить ту часть спонтанной поляризации, которая обусловлена смещениями ионов

$$P_i = \frac{1}{v} \sum e_i^* \delta Z_b$$

где v — объем элементарной ячейки. Суммирование распространяется на все ионы в ячейке. Заведомо преувеличенный расчет для полных зарядов ионов (A^{+2} , B^{+4} , O^{-2}) дает для

$$\text{PbTiO}_3 \quad P_i = 54 \frac{\mu\text{кул}}{\text{см}^2} \quad \text{и для } \text{BaTiO}_3 \quad P_i = 17 \frac{\mu\text{кул}}{\text{см}^2}.$$

Эмпирическая величина спонтанной поляризации известна только для тита-

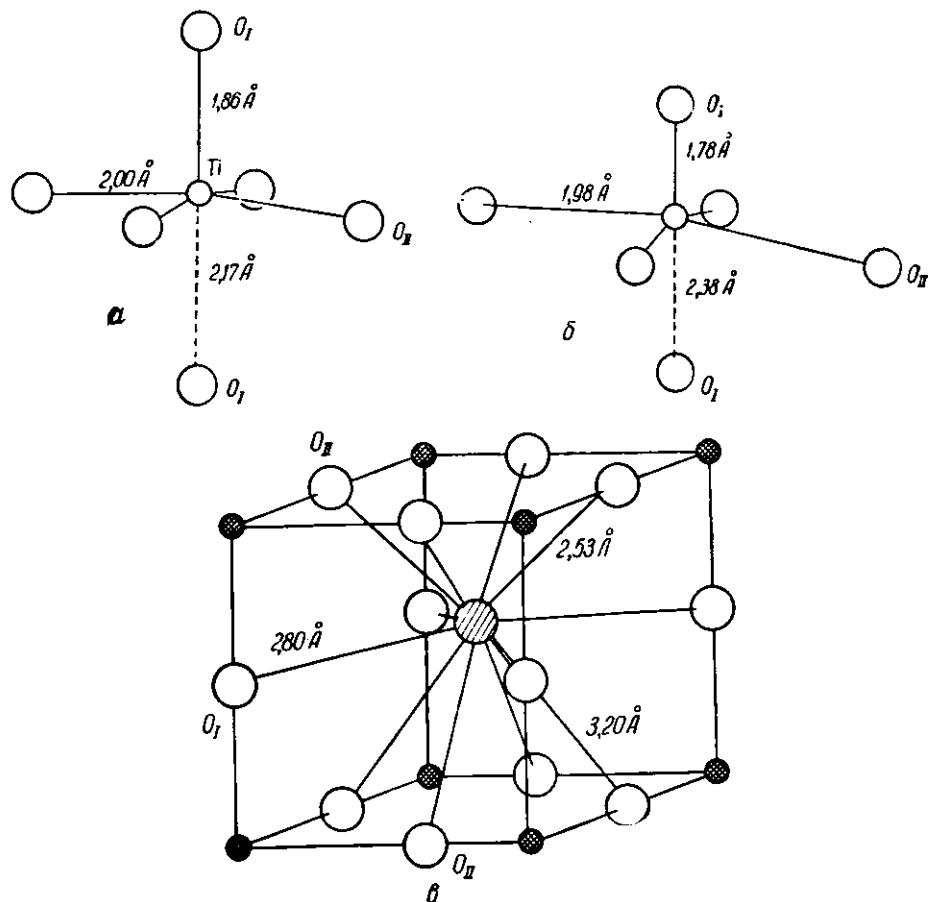


Рис. 149. Структурные конфигурации для катионов А и В в тетрагональных модификациях BaTiO_3 и PbTiO_3 для а — Ti в BaTiO_3 ; б — Ti и в — Pb в PbTiO_3

ната бария $P_s = 26 \frac{\mu\text{кул}}{\text{см}^2}$. Она больше рассчитанной величины P_i , что указывает на значительный вклад, вносимый электронной поляризацией. Расчет внутренних полей и спонтанной поляризации BaTiO_3 с учетом электронных поляризуемостей ионов для половинных зарядов ионов дает $P_s = 29 \frac{\mu\text{кул}}{\text{см}^2}$ (Ю. Н. Веневцев, Г. С. Жданов, С. П. Соловьев, Ю. А. Зубов). На долю ионной части поляризации приходится 30%, а на долю электронной 70%.

Для титаната бария было предложено несколько теорий: теория локальных минимумов, теория ангармонических осцилляторов, квантовомеханическая теория, учитывающая электронное взаимодействие в октаэдрах MO_6 , и модельная теория, опирающаяся на данные структурных исследований.

Таблица 58

**Кристаллохимическая классификация перовскитных соединений,
имеющих диэлектрические превращения**

Кристалл ABO_3	t	Наиболее смещаю- щийся катион	Фазы и точки превращения в °C (P , S , A — пара-, сегнето- и антисегнетоэлектрики)	Тип спонтанной поляриза- ции
BaTiO ₃	1,0 ₃	<i>B</i>	P куб. 118°; S тетр. 0°; S ромбич. — 90°; S ромбоэдр. P куб. 435°; S тетр. 210°; S ромбич. — 40°; S ромбоэдр.	сегнето- электрик
KNbO ₃	1,0 ₅			
KTaO ₃ PbTiO ₃ SrTiO ₃ *	1,0 ₀ 0,9 ₈ 0,9 ₆	<i>A</i>	P куб. — 261° S ? P куб. 500° S тетр.	
PbHfO ₃ PbZrO ₃ CaTiO ₃ CdTiO ₃ NaNbO ₃	0,9 ₂ 0,9 ₀ 0,8 ₉ 0,8 ₇ 0,8 ₅	<i>A</i>	P куб. 215° A I тетр. 163° A II ромбич. P куб. 230° A ромбич. > 900° A ромбич. ромб.? — 210° A ромбич. P куб. 638° P' тетр. 500° A I ромбич. 350° A II ромбич. — 210° A III + S P куб. 475° A ромбич. P тетр. 900° A I тетр. 700° A II монокл. — 10° S ?	антисегне- тоэлектрик
NaTaO ₃ WO ₃	0,8 ₆ 0,2 ₃			

* Индуцированный сегнетоэлектрик в электрическом поле.

Недостатки большинства этих теорий отмечены в литературе. В табл. 58 дана предложенная Ю. Н. Веневцевым кристаллохимическая классификация перовскитных соединений, для которых установлены диэлектрические превращения; сегнетоэлектрики группируются вблизи значения t , близкого к единице, тогда как антисегнетоэлектрические свойства обнаруживаются у соединений, для которых $t < 1$. Полную аналогию сегнетоэлектрических превращений обнаруживают гетероизоморфные соединения KNbO₃ и BaTiO₃, имеющие значения t , немного большие единицы. Сходные по валентности BaTiO₃ и PbTiO₃ различаются в части сегнетоэлектрических превращений. У PbTiO₃ имеется только одна сегнетоэлектрическая фаза. У этих соединений соответственно $t > 1$ и $t < 1$, что приводит к различию механизма превращений и различию в устойчивости отдельных сегнетоэлектрических фаз.

б) Структура фосфатов и периодатов. Структуры фосфатов, изоморфных им арсенатам, а также периодатов построены по одному принципу. Общая формула фосфатов — $M \cdot H_2[\text{PO}_4]$, где M — щелочной металл или аммоний. Формула периодатов $M_2 \cdot H_3[\text{JO}_6]$, где $M = \text{Ag}$ или аммоний. Основу структуры в обоих случаях составляют пространственные упаковки комплексных анионов: тетраэдров PO_4^{3-} (рис. 150, а) или октаэдров JO_6^{5-} (рис. 150, б), связанных друг с другом водородными связями. Число атомов водорода в каждой структуре в два раза меньше числа вершин соответствующих полизидров. Поэтому в фосфатах оно составляет 2, а в периодатах 3 на полизидр. Избыток отрицательных валентностей компенсируется соответствующим числом катионов, размещающихся внутри катионных каркасов.

в) Структурные изменения в KH_2PO_4 при сегнетоэлектрическом превращении. В модельной теории Слейтера сегнетоэлектрическое превращение

в KH_4PO_4 связывалось с переходом от неупорядоченного к упорядоченному размещению атомов водорода в водородных связях. В рамках этой модели оставалась неясной причина возникновения дипольного момента по оси c , так как водородные связи расположены почти перпендикулярно к тетрагональной оси (отклонение не превышает $0^{\circ},5$). Последующие структурные исследования подтвердили переход протонов в упорядоченное состояние ниже точки Кюри, связанный с горизонтальными смещениями протонов, и одновременно установили вертикальные смещения всех остальных атомов, что и приводит к возникновению момента, направленного по тетрагональной оси. На рис. 151, a и b изображены проекции электронной плотности на бо-

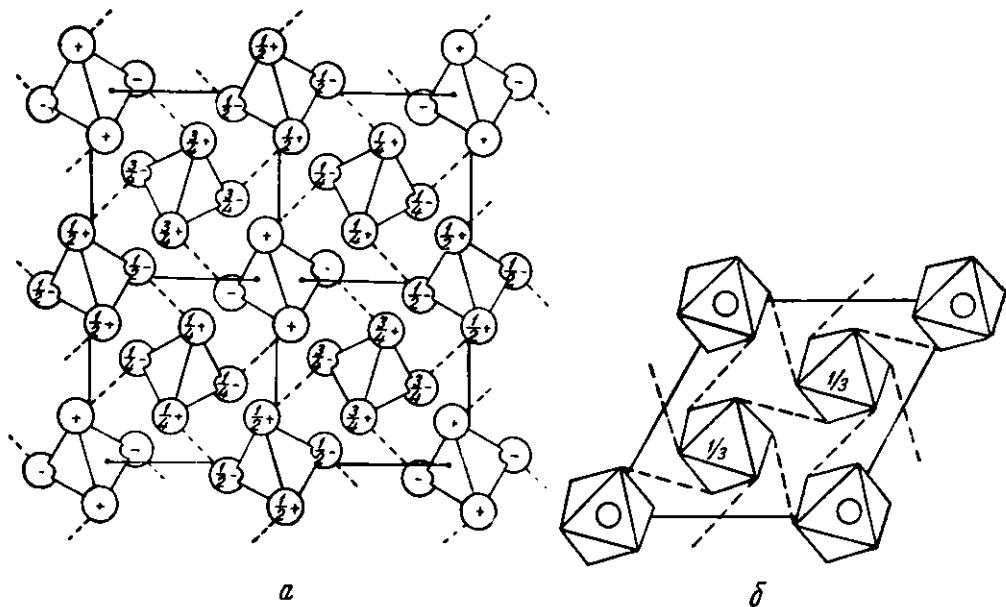
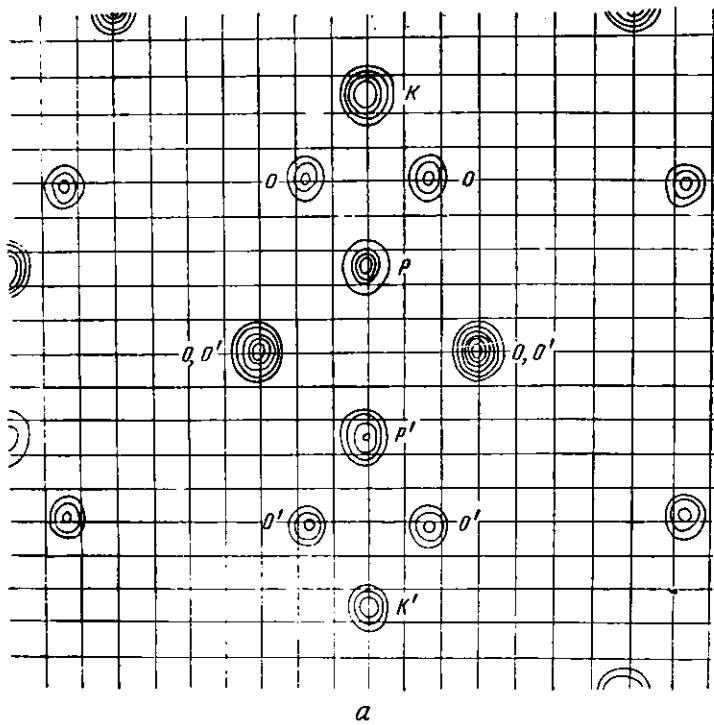
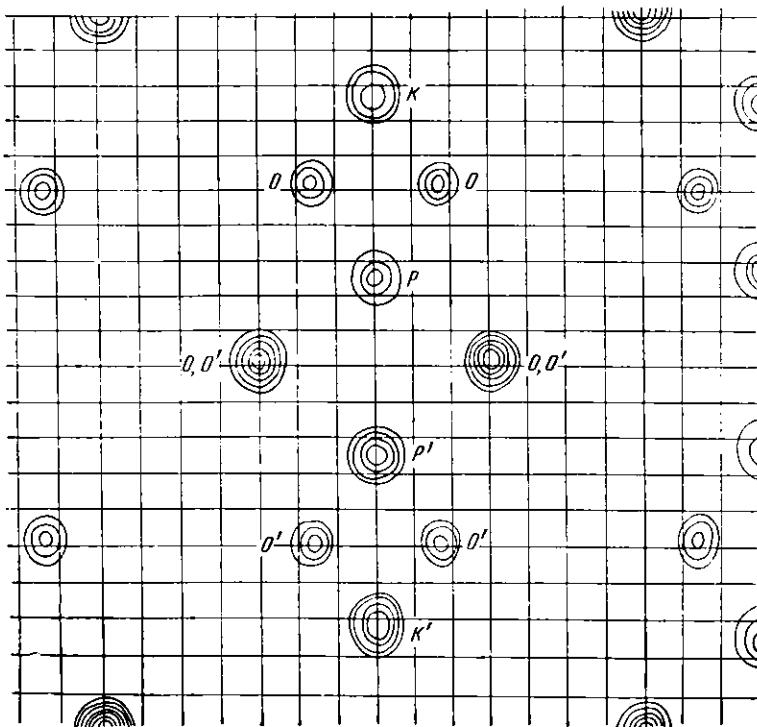


Рис. 150. Упаковка комплексных анионов, соединенных водородными связями: a — тетрагональная упаковка тетраэдров PO_4^{3-} в фосфатах $\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$; b — ромбоэдрическая упаковка октаэдров JO_6^{5-} в периодатах $\text{M}_2\text{H}_3\text{JO}_6$

ковую грань ячейки выше и ниже точки Кюри (по рентгенографическим данным Фрезера — Пепинского). На каждой проекции видны два тетраэдра PO_4 , выше и ниже которых расположены атомы калия. Тетраэдры PO_4 почти правильные. Атомы калия окружены восемью атомами кислорода. Расстояние до двух верхних и двух нижних атомов кислорода больше, чем до боковых. Атомы К совершают тепловые колебания преимущественно вдоль оси c , что проявляется в эллипсоидальном растяжении электронного облака атома К вдоль оси c . Подобная анизотропия обнаружена и для атомов Р. Найденная анизотропия согласуется с диэлектрическими свойствами параэлектрической фазы. При 126°K , то есть на 3° выше T_k , ϵ_c становится очень большим, $\sim 10^4$, тогда как ϵ_a сохраняет нормальное значение. Ниже точки Кюри форма кислородного тетраэдра не меняется, тогда как атом Р смещается из центра тетраэдра. Верхний атом Р смещается вниз на $0,03\text{\AA}$, а верхний атом К — вверх на $0,05\text{\AA}$. Эти смещения таковы, что атомы Р и К удаляются от двух верхних атомов О, расположенных в вершинах тетраэдра, к которым приближаются атомы Н. Упорядочение водорода проявляется в небольшом удлинении водородных связей О—Н...О от $2,48 \text{ \AA}$ выше точки Кюри до



a



b

Рис. 151. Проекции электронной плотности на грань [100] кристалла KH_2PO_4 ; *a* — выше (126°K) и *b* — ниже (116°K) точки Кюри

2,50 Å несколько ниже T_c . Величина спонтанной поляризации, вычисленная из структурных данных

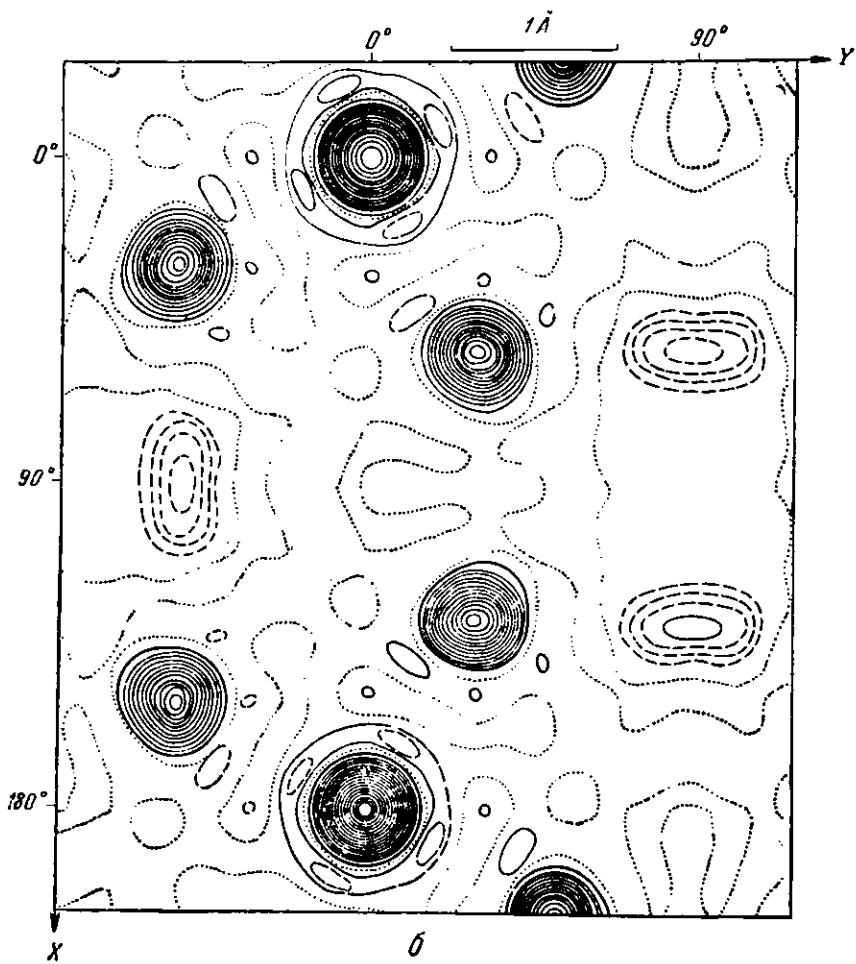
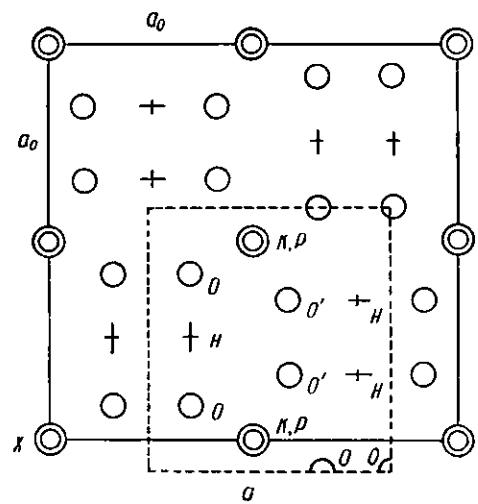
$$P_i = 4,1 \frac{\mu\text{кул}}{\text{см}^2},$$

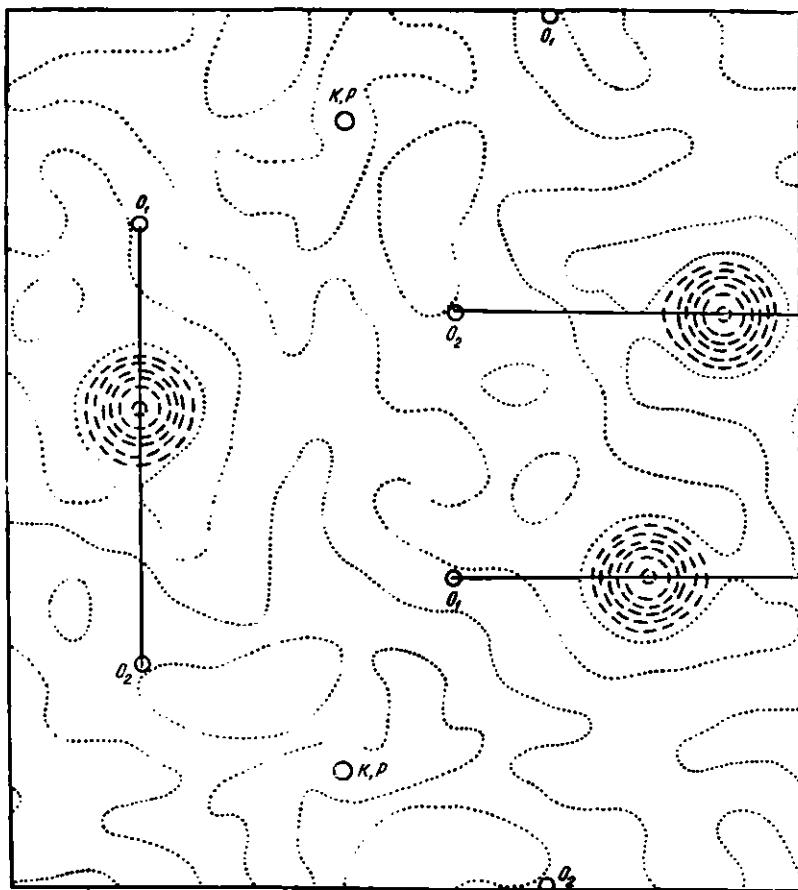
сравнима с измеренной величиной $P_s = 4,5 \frac{\mu\text{кул}}{\text{см}^2}$.

Нейtronографические данные подтверждают смещения атомов К и Р ниже точки Кюри и наглядно показывают упорядочение протонов. На рис. 152, а изображена проекция структуры KH_2PO_4 на грань (001). Атомы водорода изображены крестиками. Штриховым квадратом выделена область, изображенная на проекциях, полученных нейtronографически при комнатной температуре (рис. 152, б) и при температуре на 40° ниже точки Кюри (рис. 152, в). На последней проекции, полученной по методу разностного ряда, видны впадины, соответствующие только протонам (амплитуда рассеяния нейтронов протонами отрицательна). Отрицательные области на обеих проекциях выделены пунктиром. При комнатной температуре центры впадин совпадают с серединами линий, соединяющих атомы кислорода соседних тетраэдров. Впадины имеют удлиненную форму и вытянуты вдоль линий водородных связей. Такую форму впадин можно объяснить двояко: анизотропией тепловых колебаний атомов водорода, или же статистическим размещением атомов водорода в двух потенциальных ямах, имеющихся на линиях каждой водородной связи. Характер комбинационных спектров фосфата калия не меняется в точке Кюри. Это подтверждает статистическое распределение атомов водорода. Ниже точки Кюри, как видно из проекции (рис. 152, в), имеется строго упорядоченное размещение протонов. Протоны смещены относительно центров $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ связей на 0,21 Å. Расстояние между Н и ближайшим атомом кислорода составляет 1,04 Å, а с удаленным атомом — 1,46 Å. Такое упорядоченное размещение протонов имеет место в пределах одного домена. Для сохранения кристалла в однодоменном состоянии исследование проводилось в постоянном поле, действовавшем в направлении оси с. При изменении направления поля на обратное протоны переходят в соседние положения равновесия, что сопровождается изменением направления спонтанной поляризации на противоположное.

г) Структурные изменения в $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ при антисегнетоэлектрическом превращении. Несмотря на изоморфизм паразелектрических модификаций KH_2PO_4 и $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, характер диэлектрических превращений в обоих кристаллах различен. В фосфате аммония наибольшие изменения происходят с диэлектрической проницаемостью ϵ_a , то есть в направлении, перпендикулярном к оси с. При сохранении общей идеи упорядочения протонов, описанной выше, это возможно, если к каждому тетраэдру PO_4 приближаются два протона по схеме «один верхний, один нижний», как это показано на рис. 153, а, в отличие от схемы «два верхних» или «два нижних», пригодной для фосфата калия. В новой схеме дипольные моменты направлены перпендикулярно к оси с. Элементарные диполи образуют полярные цепочки (рис. 153, б), вытянутые вдоль одной из осей координат X или Y, причем направления соседних цепочек антипараллельны, что соответствует антисегнетоэлектрическому состоянию. Эта схема структурного превращения в фосфате аммония была подтверждена рентгенографическими, диэлектрическими и оптическими исследованиями. Нейtronографическое исследование затрудняется тем, что крупные кристаллы фосфата аммония ниже точки Кюри разрушаются.

д) Структура сегнетовой соли. Сегнетова соль является солью винной кислоты $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 = (\text{HC} \cdot \text{OH} \cdot \text{COOH})_2$. Строение молекулы последней показано на рис. 154. Молекула представляет собой димер. Атомы углерода





б

Рис. 152. Проекция на грань [001] *а* — структуры (пунктиром выделена область, изображенная на рис. *б* и *в*); плотности нейтронного рассеяния *б* — при комнатной температуре (изображены все ядра); *в* — при -180°C (изображены только протоны)

и кислорода в мономерных группах лежат в одной плоскости. Плоскости мономерных групп в молекуле винной кислоты повернуты друг относительно друга на 63° . Основу структуры солей винной кислоты образуют тартратные ионы $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, строение которых подобно строению молекул кислоты при замене водородов H_1 и H_2 электронами (рис. 154). Натрийкалиевая соль винной кислоты $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в двух модификациях: триклинической, содержащей в элементарной ячейке две молекулы кислоты и имеющей центр симметрии, и ромбической, содержащей 4 молекулы кислоты и не имеющей центра симметрии. Кристаллические структуры обеих модификаций близки, однако диэлектрические превращения наблюдаются только в ромбической модификации, называемой собственно сегнетовой солью. Сегнетоэлектрическое превращение сопровождается понижением симметрии от ромбической до моноклинной и небольшой моноклинной деформацией (при 11°C моноклинный сдвиг составляет $3'$, моноклинный угол $\beta = 90^{\circ}3'$). Оси ромбической (*o*) и моноклинной (*m*) ячеек связаны соотношением

$$a_0 = b_m, \quad b_0 = a_m, \quad c_0 = c_m.$$

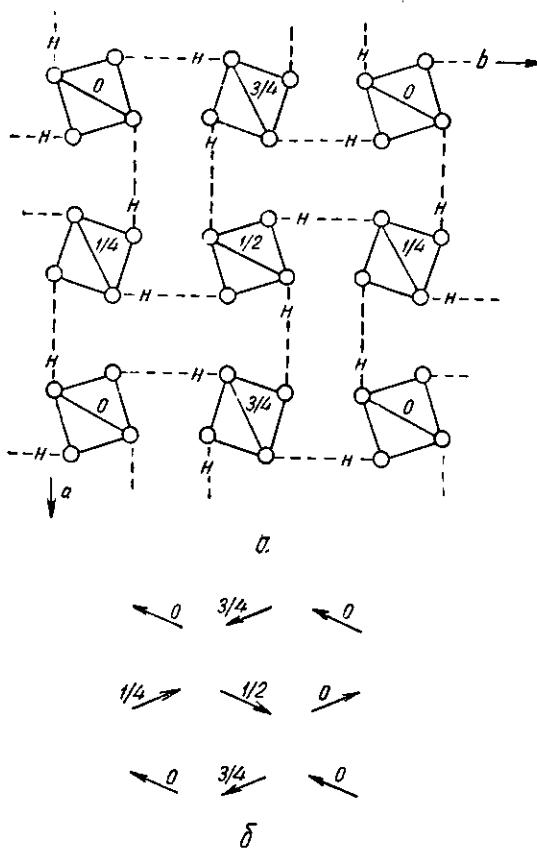


Рис. 153. а — упорядоченное размещение протонов в $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ ниже точки Кюри; б — направления элементарных дипольных моментов

стализации из раствора, имеющего соответствующую концентрацию тяжелой и легкой воды, можно получить неполностью дейтерированные кристаллы

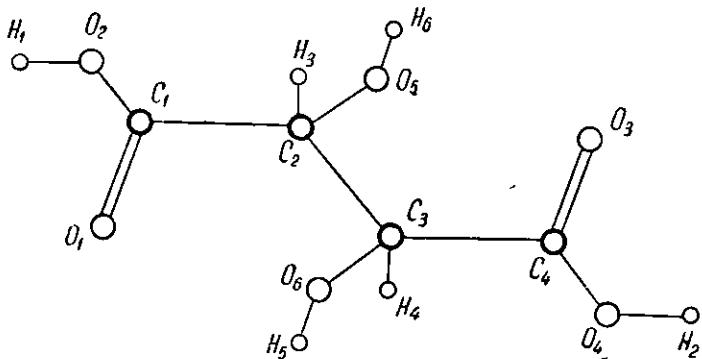


Рис. 154. Структура молекулы винной кислоты $\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$ (и ее иона $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$)

Сегнетоэлектрической осью является моноклинная ось $b_m = a_0$. Пространственная группа кристалла при превращении меняется

$$P2_1 \ 2_1 \ 2_1 \rightleftharpoons P2_1.$$

Определение структуры сегнетовой соли, особенно в сегнетоэлектрической области, представляет очень сложную задачу. Построение только одной двухмерной проекции требует нахождения 112 координатных параметров атомов. Учет анизотропии тепловых колебаний еще более усложняет исследование. Трудности усугубляются малостью структурных и термических эффектов в сегнетовой соли по сравнению с аналогичными эффектами в титанате бария или фосфате аммония.

Только нейтронографически с использованием метода дейтерирования удалось установить истинную симметрию сегнетоэлектрической модификации. Амплитуды нейтронного рассеяния изотопов водорода различаются по знаку ($\text{H} = -0,38 \cdot 10^{-12} \text{ см}$; $\text{D} = +0,65 \cdot 10^{-12} \text{ см}$). Путем кри-

сегнетовой соли, в которых нейтронное рассеяние атомами H и D взаимно компенсируется. Отсутствие нечетных порядков отражения $0k0$ в сегнето-

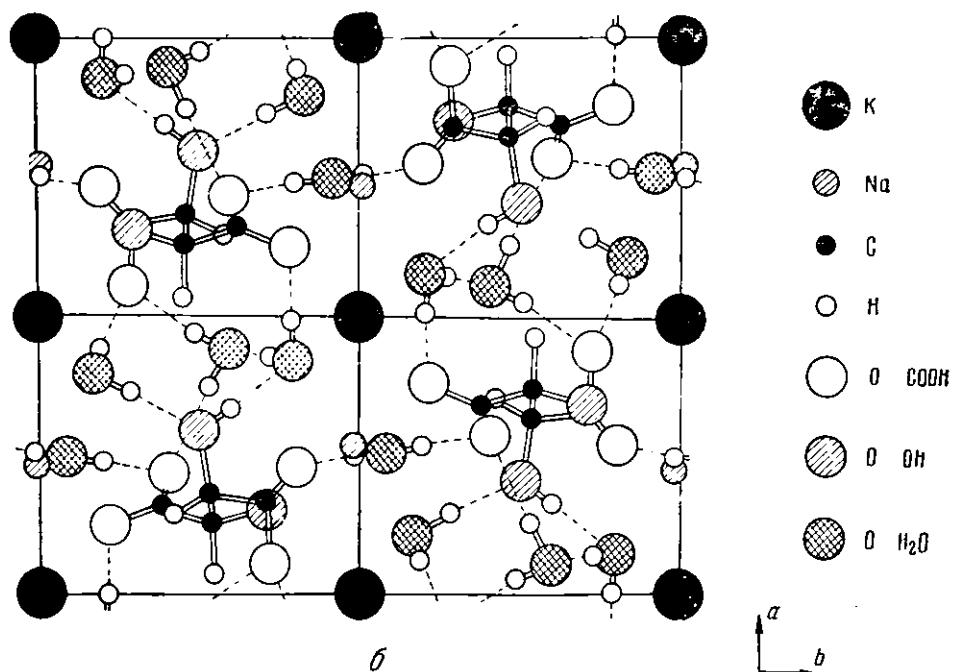
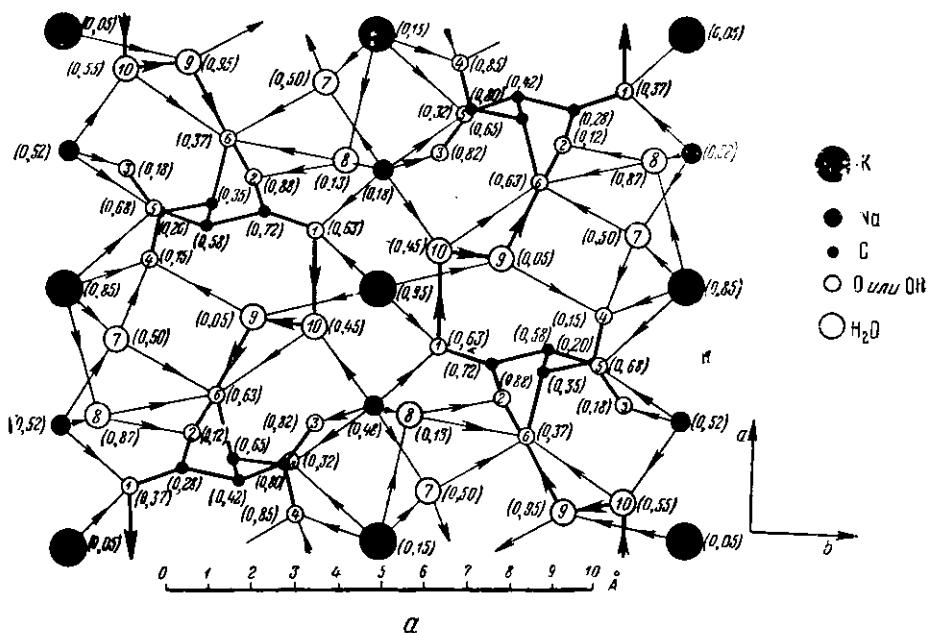


Рис. 155. Проекция структуры кристалла селнитовой соли: а — по рентгенографическим данным Биверса — Юза; б — по нейтронографическим данным Фрезера

электрической фазе указывает на группу $P2_1$. Эти данные устанавливают также, что спонтанная поляризация связана с перемещением атомов водорода. На рис. 155 показаны проекции структуры кристалла сегнетовой соли по рентгено- и нейтронографическим данным. На последней проекции даны положения всех атомов, включая атомы водорода.

Доменная структура сегнетоэлектрических кристаллов

Сегнетоэлектрики ниже точки Кюри, даже в монокристальном состоянии, подобно ферромагнетикам, в отсутствие внешнего поля макроскопически не обнаруживают наличия спонтанной поляризации. Это объясняется образованием в кристалле областей — доменов — с различным направлением спонтанной поляризации. Благодаря доменной структуре и замыканию внутри кристалла векторов поляризации отдельных доменов результирующая поляризация равна нулю или очень мала, хотя отдельные домены сильно поляризованы. Причиной образования доменов, как показали впервые Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц для ферромагнетиков, является уменьшение энергии поляризации кристалла. Энергия поляризации равна произведению деполяризующего поля на величину поляризации. При образовании доменной структуры на поверхности кристалла чередуются положительно заряженные, отрицательно заряженные и нейтральные участки. Средний поверхностный заряд и деполяризующее поле равны нулю.

§ 5. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ

Электропроводность твердых электролитов

Подвижности ионов в кристалле, обусловленные электрическим полем, тесным образом связаны с диффузионной подвижностью ионов. Эта связь проявляется в том, что при достаточно высоких температурах температурная зависимость электропроводности твердых электролитов, так же как и коэффициента диффузии, выражается экспоненциальной формулой

$$\sigma = Ae^{-\frac{Q}{kT}}. \quad (\text{IX},112)$$

На рис. 156 отложены логарифмы электропроводности в зависимости от $1/T$ для ряда щелочно-галоидных соединений. При высоких температурах

Таблица 59

Числа переносов для твердых электролитов при различных температурах

Соединение	Температура в $^{\circ}\text{C}$	n_+	n_-	Соединение	Температура в $^{\circ}\text{C}$	n_+	n_-
NaF	500	1,000	0,000	AgCl	20—350	1,00	0,00
	550	0,996	0,004	AgBr	20—300	1,00	0,00
	600	0,916	0,084	BaF ₂	500	0,00	1,00
	625	0,861	0,139	BaCl ₂	400—700	0,00	1,00
NaCl	400	1,000	0,000	BaBr ₂	350—450	0,00	1,00
	510	0,981	0,019	PbF ₂	200	0,00	1,00
KCl	600	0,946	0,054	PbCl ₂	200—450	0,00	1,00
	625	0,929	0,071	PbBr ₂	250—365	0,00	1,00
	435	0,956	0,044	PbJ ₂	255	0,39	0,61
	500	0,941	0,059		290	0,67	0,33
	550	0,917	0,083				
	600	0,884	0,166				

экспериментальные точки для двух искусственно полученных чистых монокристаллов каждого вещества хорошо укладываются на прямые линии, соответствующие формуле (112). При низких температурах электропроводность существенно зависит от предыстории образца и содержания примесей. Значительное расхождение результатов для NaCl объясняется тем, что измерения были выполнены не с искусственными, а с естественными кристаллами каменной соли.

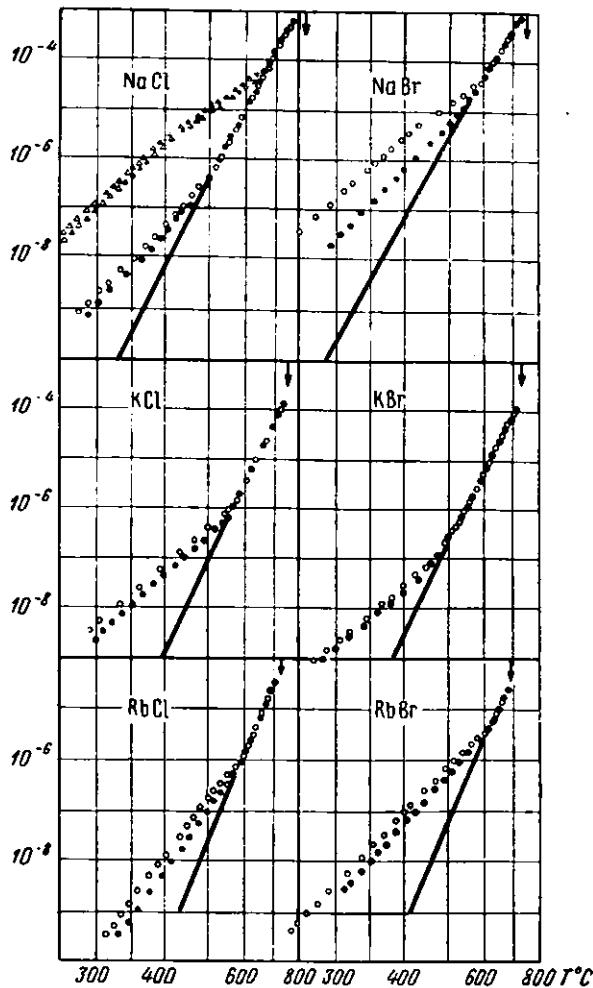


Рис. 156. Температурная зависимость электропроводности щелочно-галоидных соединений

Подвижности ионов зависят от ионного радиуса, заряда и т. д. и в одном и том же кристалле могут существенно различаться. Как показывают данные табл. 59 по числам переноса ионов, характеризующим долю участия ионов в переносе тока, в галогенидах серебра и щелочных металлов (при невысоких температурах) подвижностью обладают катионы, имеющие меньшие ионные радиусы, чем анионы.

В галогенидах бария и свинца, наоборот, подвижностью обладают анионы. С повышением температуры наблюдается возрастание подвижностей и в переносе тока могут одновременно принимать участие различные ионы.

В электролитах различно заряженные ионы движутся в противоположных направлениях вдоль силовых линий поля. Благодаря этому ионная проводимость сопровождается электролизом, то есть химическим разложением вещества под действием электрического тока. Явление электролиза подчиняется известным законам Фарадея. Количество вещества, выделившихся на электродах, можно точно определить по величине протекшего через электролит суммарного электрического заряда и по электрохимическим эквивалентам. Из сравнения электрического и материального баланса можно определить долю ионной и электронной проводимости, если часть электрического тока переносится электронами.

Электропроводность металлов

Металлы, как известно, лучшие проводники электрического тока. Носителями электрического тока в металлах являются электроны. Это показывает ряд опытов. Опыт Рике был поставлен с целью обнаружить явление электролиза в металлах. В этом опыте через три последовательно соединенных торцовыми поверхностями цилиндра из меди, алюминия и меди непрерывно в течение 10 лет пропускался постоянный электрический ток. В результате этого опыта никаких заметных следов электролиза обнаружено не было, что указывает на электронную природу проводимости металлов. Природу носителей тока в проводниках можно установить также, определяя отношение e/t носителей тока из электроинерционных опытов. Идея прямого опыта основана на том, что при ускоренном движении (толчке или торможении) куска металла свободные электроны отстанут или опередят решетку остовов атомов. Произойдет кратковременное перераспределение электрических зарядов, которое приведет к возникновению некоторой разности потенциала и может проявиться в толчке тока. Подобный опыт был осуществлен Л. И. Мандельштамом и Н. Д. Папалекси (1913—1914).

Идея обратного электроинерционного опыта была высказана Максвеллом и заключалась в том, что если через свободно подвешенную металлическую катушку, экранированную от магнитных полей, пропускать электрический ток, то катушка должна закручиваться при включении тока в одну и при выключении тока в другую сторону. Этот опыт, первоначально поставленный Малиновским, был повторен с положительным результатом Барнеттом (1931). Было получено отношение e/t , близкое к соответствующему значению для катодных лучей.

Сила тока в металле связана линейной зависимостью с приложенной к нему разностью потенциалов (закон Ома). Справедливость закона Ома проверялась в широком диапазоне плотностей тока. Отступления от линейной зависимости не были обнаружены вплоть до плотностей тока в $10^7 \frac{a}{cm^2}$, что соответствует прохождению $6 \cdot 10^{18}$ электронов в секунду через каждый квадратный сантиметр площади поперечного сечения проводника. Опыты с еще большими плотностями тока весьма затруднительны вследствие сильного нагревания проводника джоулевым теплом.

Способность различных проводников пропускать электрический ток характеризуется коэффициентом пропорциональности в законе Ома. При технических расчетах часто пользуются удельной проводимостью σ или обратной ей величиной — удельным сопротивлением ρ (обе эти величины относятся к объему металла в форме куба с длиной ребра в 1 см). В этом объеме для разных металлов содержится различное число атомов). Теоретически удобнее сравнивать атомные электропроводности, отнесенные к грамм-атому вещества, взятого в виде правильного куба. Если A — атомный или молекулярный вес и δ — плотность, то объем грам-и-

атома равен A/δ . Следовательно, атомная проводимость

$$\sigma_A = \sigma \sqrt{\frac{A}{\delta}}. \quad (\text{IX}, 113)$$

В табл. VI (Приложение I) приведены удельные электросопротивления металлов, взятые при характеристических температурах θ . Как показывают эти данные, нет простой связи между ρ и положением элемента в таблице Менделеева (порядковым номером или основной валентностью). Тем не менее связь электропроводности с электронной структурой металла несомненно имеется. Наибольшей электропроводностью обладают одновалентные металлы, то есть металлы группы меди и щелочные металлы. С увеличением валентности наблюдается значительное падение электропроводности, что видно из сравнения электропроводностей щелочных и щелочноземельных металлов, а также металлов группы меди и цинка. Электропроводности переходных металлов также значительно меньше, чем одновалентных металлов.

В кристаллах с кубической структурой электропроводность не зависит от направления. В кристаллах с другой симметрией имеет место анизотропия электропроводности. В одноосных кристаллах величина удельного электросопротивления по направлению, составляющему угол φ с главной осью кристалла,

$$\rho_\varphi = \rho_{\parallel} \cos^2 \varphi + \rho_{\perp} \sin^2 \varphi,$$

где ρ_{\parallel} и ρ_{\perp} — величины удельного сопротивления при прохождении электрического тока параллельно и перпендикулярно главной оси. В табл. 60 приведены данные, характеризующие анизотропию электросопротивления в некоторых одноосных кристаллах.

Таблица 60

Удельное сопротивление ρ (ом · см) для некоторых одноосных кристаллов

Кристалл	Система	$t^\circ\text{C}$	$\rho_{\parallel} \cdot 10^6$	$\rho_{\perp} \cdot 10^6$	Кристалл	Система	$t^\circ\text{C}$	$\rho_{\parallel} \cdot 10^6$	$\rho_{\perp} \cdot 10^6$
Mg	гексагональная	18	3,37	4,54	β -Sn	тетрагональная	0	13,13	9,05
Zn	гексагональная	0	5,83	5,39	Sb	ромбоэдрическая	0	31,8	38,6
Cd	гексагональная	0	7,65	6,26	Bi	ромбоэдрическая	0	127	100

В кристаллах цинка и кадмия, имеющих структуру типа гексагональной плотной упаковки, несколько растянутую по главной оси, величина удельного электросопротивления вдоль главной оси больше, чем в перпендикулярных направлениях. В кристалле магния, имеющем структуру, слегка сжатую по главной оси, сопротивление вдоль этой оси меньше, чем в других направлениях. Однако такая простая связь между сопротивлением и густотой расположения атомов не имеет места в случае изоморфных кристаллов сурьмы и висмута. У кристалла висмута электросопротивление в направлении, перпендикулярном к атомным слоям, больше, чем в направлениях, параллельных атомным слоям. У кристалла сурьмы соотношение величин удельных сопротивлений в указанных направлениях обратно висмуту.

Электросопротивление неупорядоченных твердых растворов возрастает с увеличением концентрации независимо от того, обладает ли растворяющееся вещество большей или меньшей электропроводностью, чем растворитель (рис. 157). При возникновении упорядоченности в твердом растворе электросопротивление падает. Поэтому на кривой электросопротивления отожженных сплавов обнаруживаются минимумы, отвечающие образованию упорядоченных структур Cu_3Au и CuAu .

Пластическая деформация кристаллов, вызывающая некоторое искажение кристаллической структуры, повышает удельное сопротивление. Это повышение может составлять десятки процентов (в вольфраме до 50%) от величины сопротивления при обычных температурах.

Повышение температуры металлического кристалла увеличивает его электросопротивление. При не слишком низких температурах электросопротивление

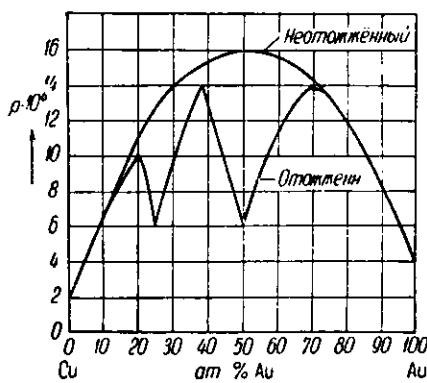


Рис. 157 Электросопротивление твердых растворов золото — медь в отожженном и неотожженном состояниях

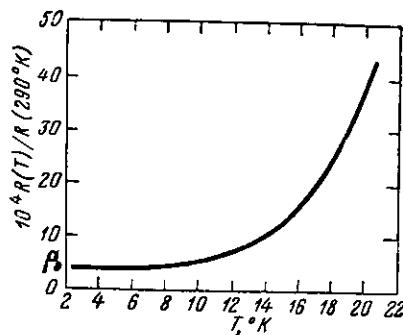


Рис. 158 Электросопротивление натрия при низкой температуре

противление растет пропорционально температуре $\rho \approx T$. При плавлении наблюдается увеличение электросопротивления металлов примерно в два раза, а у ртути — до четырех раз в тех случаях, когда процесс плавления сопровождается положительным изменением объема. У металлов, объем которых уменьшается при плавлении, наблюдается значительное понижение электросопротивления (у галлия на 53%, у сурьмы на 29% и у висмута на 54%). При низких температурах наблюдается отступление от линейной зависимости и стремление электросопротивления к некоторой постоянной для данного образца величине ρ_0 (рис. 158), называемой остаточным сопротивлением. Остаточное сопротивление для одного и того же металла различно в разных образцах, так как зависит от содержания примесей и нарушений структуры, вызванных пластической деформацией. Чем чище металл и чем менее он деформирован, тем меньше его остаточное сопротивление. Возрастание электросопротивления металлов при нарушении правильной кристаллической структуры вследствие образования твердых растворов, пластической деформации и повышения температуры показывает, что возможной причиной возникновения электросопротивления в металлах могут быть искажения правильной периодической структуры. Если это так, то можно думать, что сопротивление чистых недеформированных металлических кристаллов будет стремиться к нулю при

$$T \rightarrow 0\text{ K} \quad \rho \rightarrow 0.$$

Выделение джоулева тепла при прохождении электрического тока через металлы свидетельствует о взаимодействии электронов проводимости с кристаллической решеткой, осуществляется путем неупругих столкновений электронов с остовами атомов. В неравномерно нагретом металлическом кристалле свободные электроны участвуют в переносе тепловой энергии от более нагретых участков к менее нагретым. Если передача тепла свободными электронами значительно больше передачи тепла через столкновения атомных остовов, то можно ожидать связи между коэффициентами электро- и теплопроводности металлов. Такая связь действительно существует и выражается открытым первоначально экспериментально законом Видемана — Франца

$$\frac{x}{\sigma} = aT, \quad (\text{IX}, 114)$$

устанавливающим пропорциональность отношения коэффициентов абсолютной температуре.

§ 6. СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

Нулевое сопротивление и температура перехода в сверхпроводящее состояние

При экстраполяции на температуру $T = 0$ можно ожидать одну из следующих зависимостей сопротивления металла $\rho(T)$ от температуры: сопротивление обусловлено рассеянием электронов тепловыми колебаниями

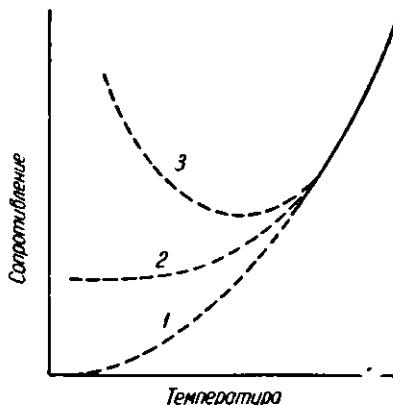


Рис. 159. Возможные типы зависимости сопротивления металла от температуры

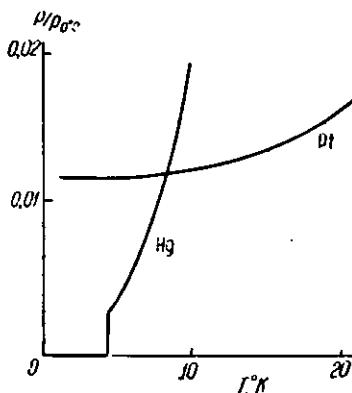


Рис. 160. Зависимость сопротивления платины и ртути от температуры

атомов кристалла и убывает до нуля (кривая 1, рис. 159); при наличии примесей и деформаций кристаллической структуры сопротивление стремится к постоянной величине (кривая 2); при уменьшении числа носителей тока или их подвижности сопротивление проходит через минимум (кривая 3).

С помощью разработанной в 1908 г. низкотемпературной гелиевой методики было проведено исследование этого вопроса, которое дало неожиданные результаты. На рис. 160 показана найденная зависимость сопротивления чистой платины. Кривая $\rho(T)$ стремится к некоторому конечному значению ρ_0 . Несмотря на все попытки уменьшить содержание примесей, остаточное сопротивление платины сохраняет значение ρ_0 . Каммерлинг-

Снисс (1911) провел опыты со ртутью, которую можно было получить в наиболее чистом виде, и обнаружил, что при температуре $T_k \approx 4^{\circ},2$ К электрическое сопротивление скачкообразно уменьшается и становится равным нулю. Температура T_k разделяет область нормального и сверхпроводящего состояний металла. Обнаруженная для ртути зависимость $\rho(T)$ не соответствует ни одному из указанных выше трех случаев, полученных экстраполяцией высокотемпературной части кривой $\rho(T)$. Неожиданным оказалось также то, что добавление к ртути примесей не мешало возникновению сверхпроводимости и полному исчезновению сопротивления. В кольце из сверхпроводника постоянный электрический ток не затухает в течение длительного времени. Попытки оценить затухание из опытных данных показывают, что остаточное сопротивление сверхпроводника ρ_s , если бы оно существовало, должно быть меньше $10^{-17}\rho$, где ρ — сопротивление при комнатной температуре. Теория и опыт приводят к заключению, что $\rho_s = 0$.

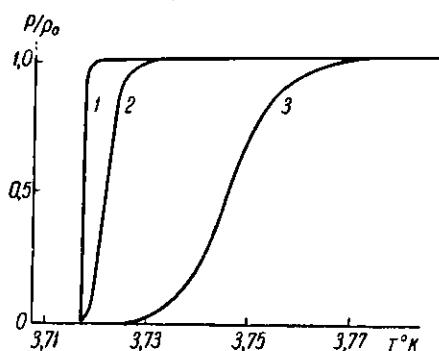


Рис. 161. Влияние качества образца на характер перехода в сверхпроводящее состояние олова: 1 — монокристалл, 2 — поликристалл, 3 — поликристалл с примесями

некоторое искажение структуры кристалла. Это показывает, что электроны проводимости в сверхпроводящем состоянии переходят в особое энергетическое состояние и не взаимодействуют с решеткой кристалла.

Влияние магнитного поля

Достаточно сильное магнитное поле разрушает сверхпроводящее состояние. Величина поля H_k , необходимая для перевода сверхпроводника в нормальное состояние, зависит от температуры и растет с понижением T (рис. 162). Для многих сверхпроводников эта зависимость с достаточной точностью описывается параболой

$$H_k = H_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_k} \right)^2 \right], \quad (\text{IX.115})$$

где H_0 — критическое поле при $T \rightarrow 0$, полностью разрушающее сверхпроводимость. Сверхпроводимость может разрушиться также под влиянием собственного магнитного поля тока. Таким образом можно установить предельную силу тока в сверхпроводнике. Для длинной прямолинейной проволоки радиуса r предельная сила тока определяется достижением на поверхности проволоки критического значения напряженности поля

$$H_k = \frac{2J}{r}. \quad (\text{IX.116})$$

Исчезновение сопротивления металла при конечной температуре T_k , когда еще сохраняются динамические нарушения структуры, и возможность наблюдения сверхпроводимости в загрязненном металле со статическими искажениями представляют в отношении рассеяния электронных волн явления одного порядка. Возникновению сверхпроводимости не мешает

это показывает, что электроны проводимости в сверхпроводящем состоянии переходят в особое энергетическое состояние и не взаимодействуют с решеткой кристалла.

Если сила тока превысит значение, указываемое формулой (116), то в металле восстановится омическое сопротивление и начнется выделение джоуля тепла. Как показывают опыты со свинцовой проволокой, это приводит к плавлению проволоки, хотя она находится в жидким гелием. Плавление объясняется плохим отводом тепла вследствие испарения гелия и выделения газовых пузырьков на поверхности проволоки.

Влияние давления

Внешнее давление p вызывает смещение T_k и изменение напряженности магнитного поля, разрушающего сверхпроводимость. В олове и индии наблюдается увеличение значения H_k , причем $dH_k/dp \sim 10^{-8}$. Величина смещения зависит от температуры. Так, в случае тантала

T	3,90	4,00	4,11	4,22
dH_k/dp	1,9	2,6	3,8	$4,7 \cdot 10^{-9}$

Для таллия обнаружена нелинейная зависимость (рис. 163). Вначале T_k растет, затем проходит через максимум и при больших давлениях падает.

Выталкивание потока магнитной индукции (Мейснер, 1933)

При охлаждении сверхпроводника в магнитном поле и переходе в сверхпроводящее состояние наблюдается выталкивание из сверхпроводника потока магнитной индукции (рис. 164). Сверхпроводник ведет себя как идеаль-

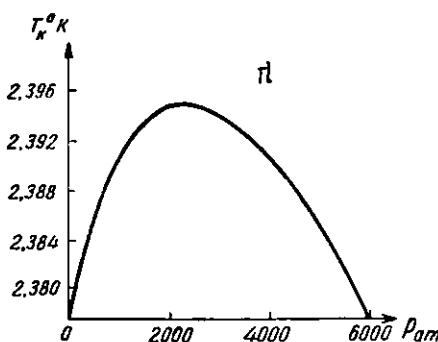


Рис. 163. Влияние давления на T_k в таллии

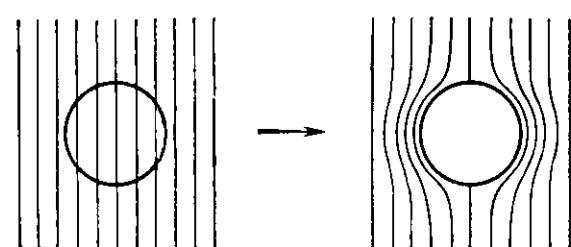


Рис. 164. Выталкивание потока магнитной индукции из сверхпроводника

ный диамагнетик, внутри которого $B = 0$. Отсюда для магнитной восприимчивости сверхпроводника получаем

$$\chi_{\text{сверхпр.}} = -\frac{1}{4\pi}.$$

Это свойство сверхпроводника не является следствием исчезновения сопротивления. Покажем, что идеальный проводник не является идеальным диамагнетиком. Из закона Ома $E = \rho j$ следует, что при конечной плотности тока j , если $\rho = 0$, то $E = 0$, а также и $\text{rot} E = 0$.

Уравнение Максвелла

$$\frac{dB}{dt} = -c \text{rot} E \quad (\text{IX},117)$$

в этом случае показывает, что $dB/dt = 0$ и, следовательно, в идеальном проводнике поток магнитной индукции не должен меняться.

Влияние формы образца. Размагничивающий фактор

На процесс намагничивания существенное влияние оказывает форма образца. Только для бесконечно длинного цилиндра при намагничении его полем, параллельным оси цилиндра, все точки на поверхности цилиндра

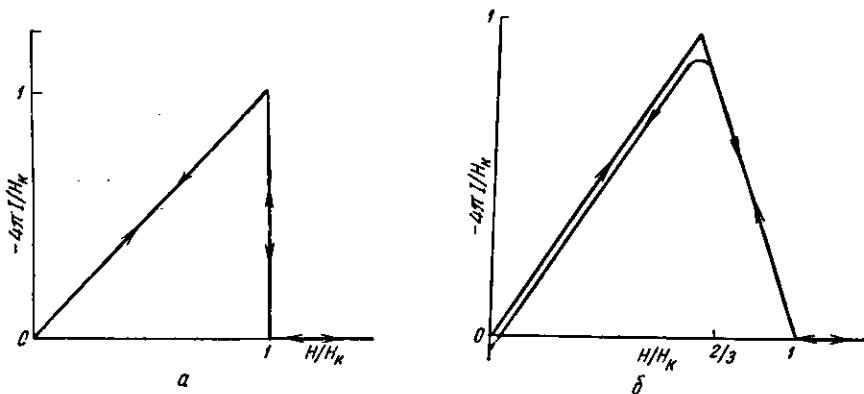


Рис. 165. Кривые намагничения: *а* — сверхпроводящего длинного цилиндра, *б* — сверхпроводящего шара

будут находиться в поле одинаковой напряженности. Кривая намагничения сверхпроводящего цилиндра линейно возрастает с напряженностью магнитного поля (рис. 165, *а*). При достижении значения критического поля H_k намагничение резко падает. Металл переходит в нормальное состояние и утрачивает свойство идеального диамагнетика. На рис. 165, *б* показана кривая намагничения сверхпроводящего шара. Линейное возрастание намагничения имеет место до $H = \frac{2}{3} H_k$. При этом значении напряженности внешнего поля результирующая напряженность магнитного поля на экваторе шара достигает критического значения и экваториальные области шара начнут переходить в нормальное состояние. С повышением напряженности внешнего поля уменьшается объем сверхпроводящей части и при $H = H_k$ шар полностью переходит в нормальное состояние. При напряженностях внешнего поля, лежащих в пределах от $\frac{2}{3} H_k$ до H_k , шар находится в промежуточном состоянии.

Промежуточное состояние

Переход из нормального в сверхпроводящее состояние является фазовым переходом. Промежуточное состояние представляет собой гетерогенную смесь сверхпроводящей и нормальной фаз. Граница раздела сверхпроводящей и нормальной областей имеет поверхностную энергию. Как показал Л. Д. Ландау, промежуточное состояние сверхпроводника должно представлять сложную, разветвленную систему прослоек обеих фаз. Сложная топография промежуточного состояния была изучена в работах А. И. Шальникова и А. Г. Мешковского. Шар из олова диаметром в 40 мм составлялся из двух полушарий, между которыми оставался плоскопараллельный зазор

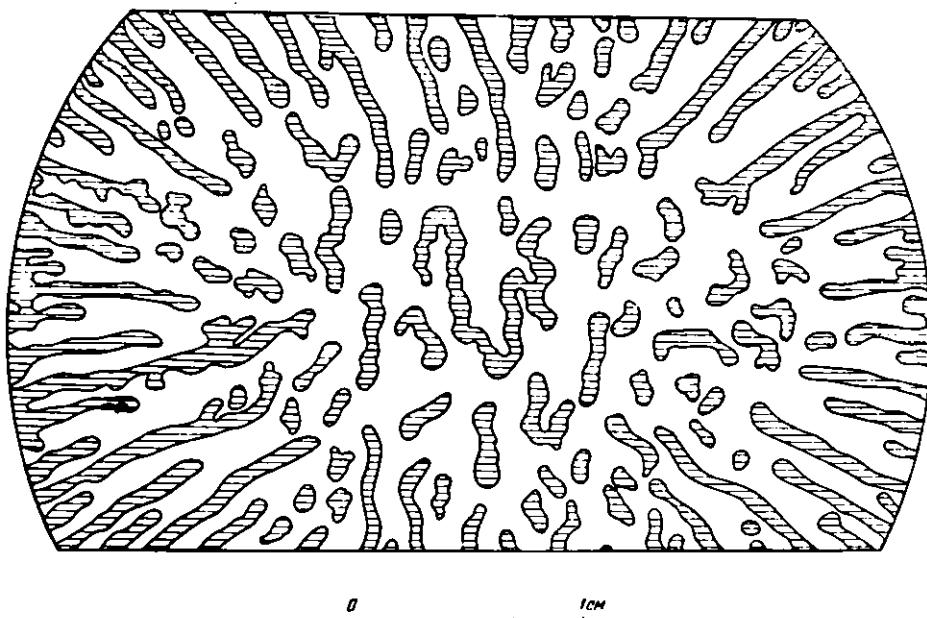


Рис. 166. Топография промежуточного состояния, полученного при наложении внешнего поля в экваториальном зазоре между двумя полушариями из олова

толщиной в 0,2 мм. В этот зазор вводилась микроскопическая висмутовая спираль. Распределение напряженности магнитного поля в различных участках зазора определялось по изменению сопротивления спирали. На рис. 166 показана полученная картина сверхпроводящих и нормальных областей.

Скачок теплоемкости

При переходе в сверхпроводящее состояние, как показано на рис. 167 по данным Кезома и Лера для олова, имеет место скачок теплоемкости, аналогичный скачкам теплоемкости, наблюдаемым при переходе системы из неупорядоченного в упорядоченное состояние. Это показывает, что переход в сверхпроводящее состояние представляет фазовый переход II рода. Вблизи точки перехода энтропия сверхпроводника возрастает по сравнению с энтропией нормального состояния. По абсолютной величине скачок теплоемкости мал и для олова составляет

$$\Delta c = 0,003 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}},$$

что на порядок меньше скачка при магнитном превращении

$$\left(\Delta c = 0,03 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}} \text{ в Ni} \right)$$

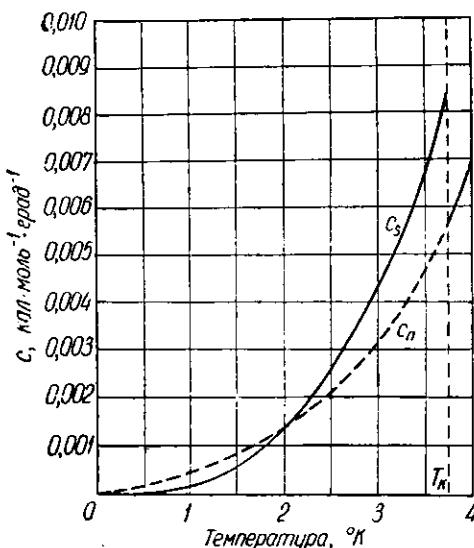


Рис. 167. Скачок теплоемкости при переходе олова от нормального (C_n) к сверхпроводящему состоянию (C_s)

и почти на два порядка меньше скачка при атомном упорядочении (рис. 209)

$$\left(\Delta c = 0,15 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}} \text{ в } \beta\text{-CuZn} \right).$$

Это говорит о слабости взаимодействия, обуславливающего переход в сверхпроводящее состояние. На рис. 167 приведена также кривая теплоемкости для нормальной фазы, измеренная в магнитном поле, разрушающем сверхпроводимость. Полученная таким образом пунктирная кривая является продолжением кривой $c(T)$ выше T_k . Разрушение сверхпроводимости в магнитном поле сопровождается выделением скрытой теплоты превращения и является фазовым переходом I рода.

Гиромагнитное отношение

И. К. Киксин и С. В. Губарь измерили гиромагнитное отношение для сверхпроводника и нашли, что оно равно — $e/2mc$, что соответствует отношению орбитальных моментов. Следовательно диамагнетизм сверхпроводника обусловлен электронными токами и не связан со спинами электронов.

Зависимость от частоты

На рис. 168 показаны температурные зависимости сопротивления олова для различных частот переменного тока. Для постоянного тока и при частотах меньше 10^7 Гц наблюдается резкое падение сопротивления до нуля (кривая 1). Однако при больших частотах сопротивление сверхпроводника ниже T_k сохраняет конечное значение, тем большее, чем выше частота (кривые 2 и 3). В области инфракрасных частот ($\sim 2 \cdot 10^{13}$ Гц) поглощение в нормальном и сверхпроводящем состоянии одинаково и в обоих случаях не зависит от температуры (кривая 4).

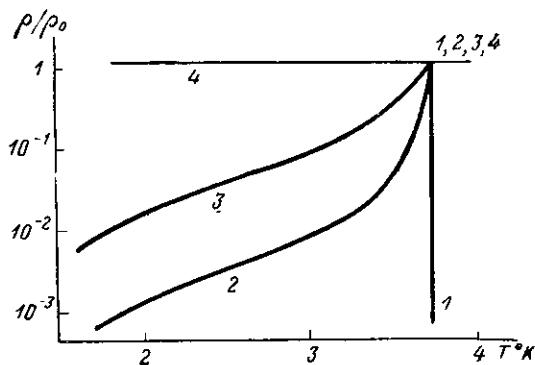


Рис. 168. Температурная зависимость сопротивления олова при различных частотах

Теплопроводность

В чистых металлах переход в сверхпроводящее состояние сопровождается уменьшением теплопроводности, как это видно на рис. 169 для олова и на рис. 247 (стр. 399) для свинца. Понижение теплопроводности в сверхпроводящем состоянии указывает на то, что сверхпроводящие электроны перестают взаимодействовать с решеткой и не участвуют в переносе тепла.

Изотопический эффект

На рис. 170 в логарифмическом масштабе показана критическая температура для образцов ртути с различным изотопным составом. Увеличение массового числа M от 199,5 до 203,4 приводит к понижению температуры T_k от 4,185 до 4,146К. Экспериментальные точки на рис. 170 хорошо ложатся на прямую, тангенс угла наклона которой близок к $\frac{1}{2}$. Следовательно,

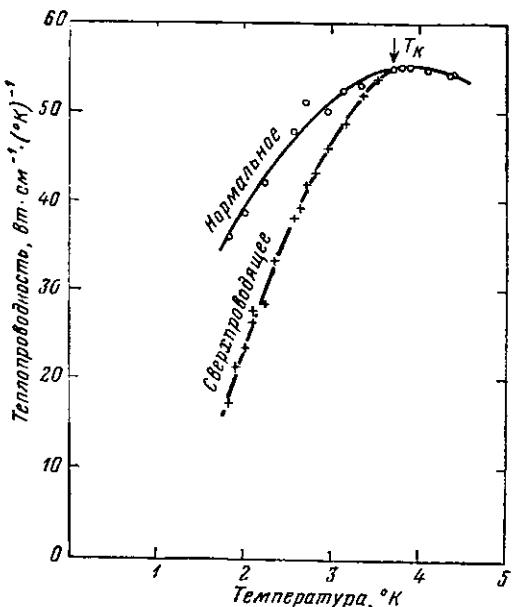


Рис. 169. Теплопроводность олова в сверхпроводящем и нормальном состояниях

$$M^{\frac{1}{2}} T_k = \text{const.} \quad (\text{IX}, 118)$$

Соотношение (118) указывает на связь сверхпроводимости с максимальной частотой спектра тепловых колебаний кристалла v_m или его характеристической температурой θ . Как показывает формула (XIV, 28), $hv_m = k\theta$ (индекс m у θ опускаем). Из (XIV, 50) следует, что характеристическая температура пропорциональна скорости звука c . Скорость звука по (XIV, 30) обратно пропорциональна корню квадратному из плотности. Плотность тела при неизменных прочих условиях пропорциональна массе частиц M . Отсюда следует, что критическая температура сверхпроводника при одинаковых прочих условиях пропорциональна характеристической температуре или максимальной энергии фононов в спектре собственных колебаний кристалла.

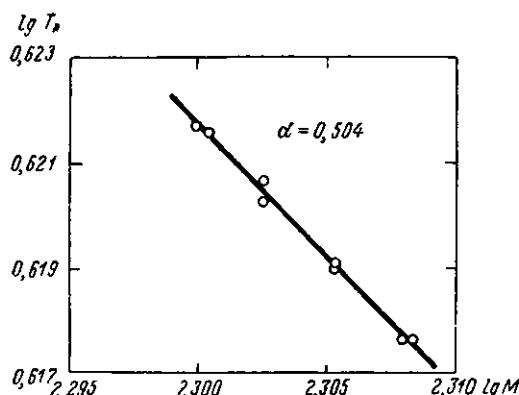


Рис. 170. Зависимость логарифма критической температуры от логарифма среднего значения массового числа разделенных изотопов ртути

частотой спектра тепловых колебаний кристалла v_m или его характеристической температурой θ . Как показывает формула (XIV, 28), $hv_m = k\theta$ (индекс m у θ опускаем). Из (XIV, 50) следует, что характеристическая температура пропорциональна скорости звука c . Скорость звука по (XIV, 30) обратно пропорциональна корню квадратному из плотности. Плотность тела при неизменных прочих условиях пропорциональна массе частиц M . Отсюда следует, что критическая температура сверхпроводника при одинаковых прочих условиях пропорциональна характеристической температуре или максимальной энергии фононов в спектре собственных колебаний кристалла.

ковых прочих условиях пропорциональна характеристической температуре или максимальной энергии фононов в спектре собственных колебаний кристалла.

Энергетическая щель. Исследования с помощью фотонов и фононов

Переход из обычного в сверхпроводящее состояние является тонким фазовым переходом II рода. Переход в сверхпроводящее состояние сопровождается малыми изменениями других свойств сверхпроводника. Так,

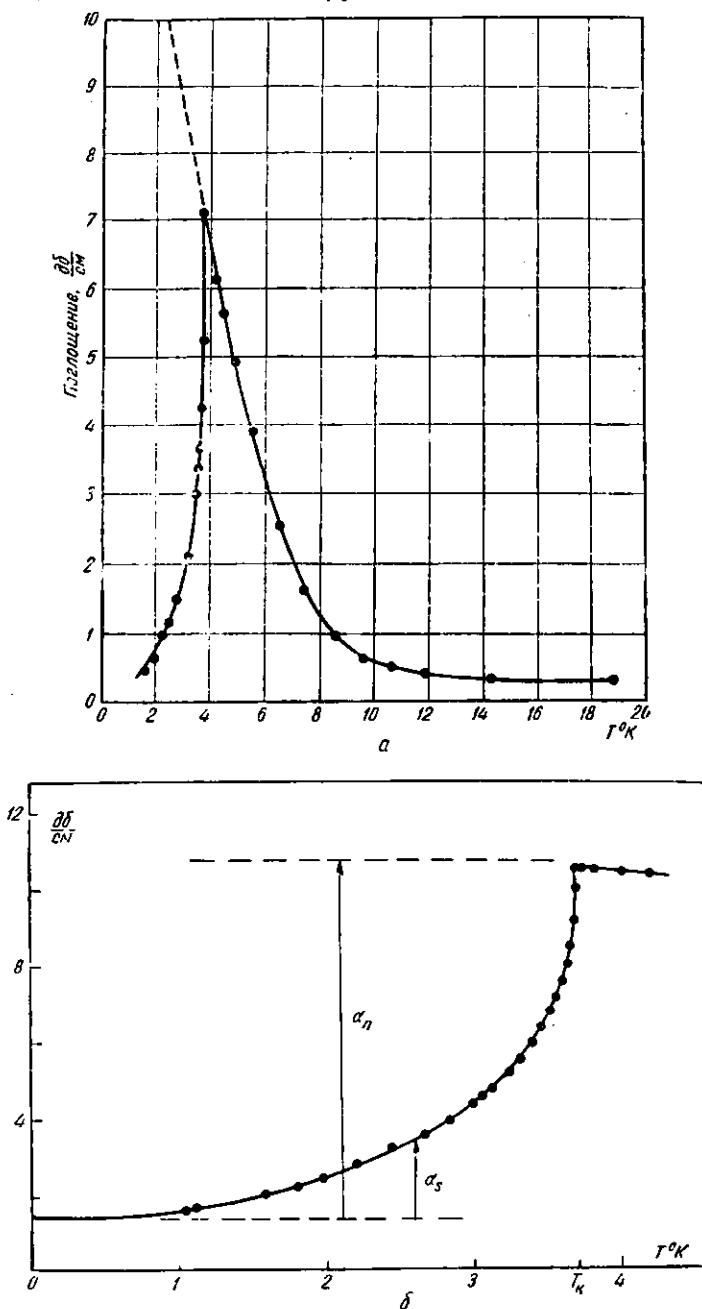


Рис. 171. Температурная зависимость поглощения ультразвука в монокристалле олова *a* — для $\omega = 10,3$ мегагерц; пунктирующая линия показывает поглощение для нормального состояния, *b* — для $\omega = 33,5$ мегагерц

скорость звука ($\omega = 5 \cdot 10^4$ гц) в олове при переходе через T_k меняется на несколько миллионных долей. Сверхпроводящий переход связан с изменением состояния валентных электронов, которые ниже T_k не взаимодействуют с решеткой. Это приводит к изменению теплоемкости, теплопроводности, термоэлектрических свойств и т. д. Сверхпроводящее (основное) состояние отделено от нормального (возбужденного) состояния ниже T_k энергетической щелью $\Delta E_s \sim 10^{-4}$ эв.

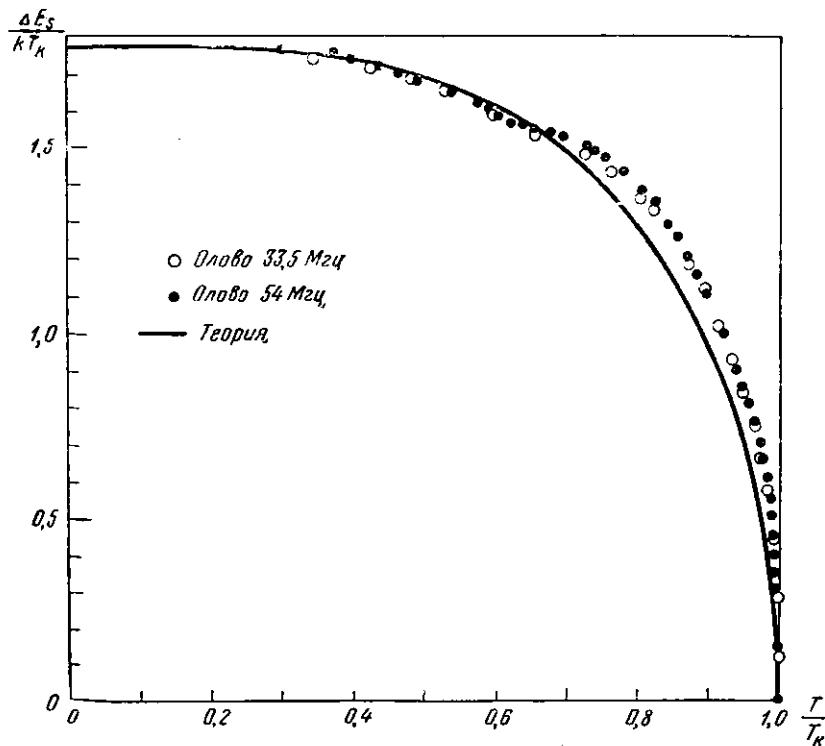


Рис. 172 Температурная зависимость ширины щели ΔE_s между обычным и сверхпроводящим состоянием олова; сплошная кривая построена по уравнению (119) при $\Delta E_s(0) = 1,77 kT_k$

Первые указания на существование энергетической щели были получены из экспоненциального закона спадания теплоемкости сверхпроводника

$$c_{es} \sim \gamma T_k e^{-\frac{bT_k}{T}} \sim c_{ns} e^{-\frac{bT_k}{T}}.$$

Существование такой щели можно обнаружить разными тонкими методами, в которых в качестве средства исследования используются фотоны или фононы. Так, должно наблюдаться поглощение электромагнитных волн, связанное с перебросом электронов с уровня сверхпроводимости на нормальный уровень. Полоса поглощения лежит в области $h\nu \sim kT_k$, что соответствует области частот 30—150 кило-мегагерц или длинам волн от 1 см и менее. Эффект дополнительного поглощения при температуре ниже критической действительно наблюдается в олове и алюминии. Ширина щели из этих опытов $\sim 2kT_k$.

При температурах ниже 10°К в чистых металлах наблюдается резкое возрастание поглощения ультразвука в области частот 10—40 мегагерц

(рис. 171). Утрата связи электронов с решеткой в сверхпроводящей области приводит к быстрому уменьшению затухания. Этот эффект наблюдался в In, Sn и Pb. Интересные результаты были получены недавно по этому методу Морзе и Блюном, более детально обследовавшими затухание в сверхпроводящей области (рис. 171, б). Согласно микроскопической теории, отношение коэффициентов затухания сверхпроводящей и обычной фаз определяется формулой

$$\frac{\alpha_s}{\alpha_n} = \frac{2}{e^{\frac{\Delta E_s}{kT}} + 1}, \quad (\text{IX, 119})$$

где ΔE_s — ширина энергетической щели. На рис. 172 показано изменение ширины щели $\Delta E_s(T)$ в зависимости от температуры; из опытных данных $\Delta E_s(0) = 1,77 kT_k$, тогда как теория дает значение численного коэффициента 1,75.

Термодинамика сверхпроводимости

В целях упрощения исключим усложнения, вносимые формой образца, связанные с промежуточным состоянием. Положим, что образец имеет форму длинного цилиндра и находится в магнитном поле H , параллельном оси цилиндра. Температуру T считаем постоянной и меньшей T_k . Достаточно сильное поле разрушает сверхпроводимость и переводит образец в нормальное состояние. Обозначим свободную энергию нормального состояния F_n . При понижении напряженности магнитного поля и достижении критического значения H_k при заданной температуре T образец перейдет в сверхпроводящее состояние. Свободную энергию в этом состоянии обозначим F_s . Найдем разность свободных энергий рассматриваемых состояний. Пренебрежем объемными изменениями металла при сверхпроводящем переходе и поверхностной энергией на границе сверхпроводящей фазы. В этом приближении изменение энергии при переходе в сверхпроводящее состояние определяется эффектом Мейсснера и равно энергии магнитного поля, вытесняемого из сверхпроводника. Следовательно,

$$F_n - F_s = \frac{H_k^2}{8\pi}. \quad (\text{IX, 120})$$

Формула (120) является основной в термодинамике фазового перехода из нормального в сверхпроводящее состояние.

Энтропия $S = -\frac{dF}{dT}$. Разность энтропий нормальной и сверхпроводящей фаз равна

$$S_n - S_s = -\frac{H_k}{4\pi} \frac{dH_k}{dT}. \quad (\text{IX, 121})$$

Производная $\frac{dH_k}{dT}$ всегда отрицательна, поэтому энтропия сверхпроводящей фазы меньше или равна (в точке перехода $H_k = 0$) энтропии нормальной фазы. Изотермическое разрушение сверхпроводимости магнитным полем сопровождается поглощением тепла $q = T(S_n - S_s)$. Пользуясь (121), находим

$$q = -T \frac{H_k}{4\pi} \frac{dH_k}{dT}. \quad (\text{IX, 122})$$

В отсутствие магнитного поля ($H_k = 0$) теплота превращения $q = 0$, так как при T_k производная $\frac{dH_k}{dT}$ сохраняет конечное значение (см. (115)). Переход в сверхпроводящее состояние в этом случае является фазовым пере-

ходом II рода. В магнитном поле этот переход сопровождается поглощением тепла, а обратный — выделением тепла и является фазовым переходом I рода.

Теплоемкость $c = T \left(\frac{dS}{dT} \right)$. Разность теплоемкостей сверхпроводящей и нормальной фаз

$$\Delta c = \frac{T_k}{4\pi} \left(\frac{dH_k}{dT} \right)^2 + \frac{TH_k}{4\pi} \frac{d^2H_k}{dT^2}. \quad (\text{IX},123)$$

В отсутствие магнитного поля, то есть при $T = T_k$, получим (формула Рутгерса)

$$\Delta c = \frac{T_k}{4\pi} \left(\frac{dH_k}{dT} \right)_{T=T_k}^2, \quad (\text{IX},124)$$

откуда следует, что в точке превращения теплоемкость меняется скачком.

Сравнение с опытом

Приведенные выше экспериментальные данные о скачке теплоемкости при сверхпроводящем переходе олова в отсутствие поля и о наличии скрытой теплоты превращения при переходе в магнитном поле показывают качественное согласие выводов изложенной термодинамической теории с опытом. В табл. 61 приведены опытные данные для различных сверхпроводников, показывающие хорошее количественное согласие с вычисленными по термодинамической формуле (124).

Таблица 61

Сравнение формулы (124) с опытом (для атомных теплоемкостей)

Металл	$T_k, ^\circ\text{K}$	Атомный объем $V, \text{см}^3 \cdot \text{г-ат.}$	$(dH_k/dT)_{T=T_k} \text{ гаус/град}$	$\Delta c \cdot 10^4 \text{ кал/град \cdot г-ат.}$	
				вычислено	измерено
Pb	7,22	17,8	200	10	12,6
Ta	4,40	10,9	320	9,4	8,2—9
Sn	3,73	16,1	151	2,61	2,4—2,9
In	3,31	15,2	146	2,08	2,3
Tl	2,38	16,8	139	1,47	1,48
Al	1,20	9,9	177	0,71	0,46

Понятие о микроскопической теории

Недавно (Бардин, Купер, Н. Н. Боголюбов и др. (1957)) была разработана микроскопическая теория сверхпроводимости, позволяющая принципиально понять это явление. Рассмотрим вкратце физическую основу микроскопической теории. Теория относится к идеализированной модели, в которой пока полностью отбрасываются структурные особенности металла. Металл рассматривается в виде потенциального ящика, заполненного электронным газом, подчиняющимся статистике Ферми. Между отдельными электронами действуют силы кулоновского отталкивания, в большой мере ослабленные за счет поля атомных остовов. Изотопный эффект в сверхпроводимости указывает на наличие взаимодействия электронов с тепловыми колебаниями решетки (с фононами).

Как отметил Фрелих (1950), в результате взаимодействия электронов с решеткой между отдельными электронами возможно возникновение

сил притяжения. Механизм этого взаимодействия аналогичен механизму кулоновского взаимодействия заряженных частиц в вакууме. Такие частицы непрерывно обмениваются виртуальными фононами. Как показывает квантовая электродинамика, в результате этого обмена возникает взаимодействие двух частиц, энергия которого пропорциональна произведению их зарядов и обратно пропорциональна расстоянию между ними, а знак энергии определяется произведением знаков зарядов частиц (закон Кулона). Свободные электроны в решетке металла, лежащие у верхнего края заполненной энергетической полосы, то есть в тонком слое, примыкающем к поверхности Ферми, помимо обмена фотонами, ослабленного, как указывалось выше, за счет экранировки, обмениваются фононами. Обмен фононами приводит к слабому притяжению электронов. Если это притяжение больше отталкивания, то образуются связанные электронные пары с пониженной энергией. Энергия связи таких пар Δ выражается острой функцией результирующего момента k и достигает максимума для $k = 0$, то есть для электронов, находящихся на диаметрально противоположных концах поверхности Ферми.

Электронные пары, в которых спины компенсированы, имеют результирующий спин, равный нулю, и ведут себя как частицы, подчиняющиеся статистике Бозе. Газ из бозе-частиц имеет существенно иные свойства, чем газ из ферми-частиц. При достаточно низкой температуре он обладает свойствами сверхтекучести. Для газа заряженных частиц это особое состояние проявляется в сверхпроводимости. Явление сверхтекучести в гелии было открыто П. Л. Капицей (1938). Из двух изотопов гелия He^4 и He^3 сверхтекучестью обладает He^1 , атомы которого имеют четный результирующий спин, а не He^3 , атомы которого имеют нечетный спин. Макроскопическая теория сверхтекучести была создана Л. Д. Ландау (1941), разработавшим гидродинамику квантовой жидкости. Микроскопическая теория сверхтекучести была предложена Н. Н. Боголюбовым (1947). Между явлениями сверхтекучести и сверхпроводимости имеется большое сходство.

При температуре абсолютного нуля $T = 0$ уровень энергии описанных выше электронных пар (основной уровень) лежит ниже уровня Ферми на

$$\Delta = \omega e^{-\frac{1}{\theta}},$$

где ω — дебаевская частота спектра кристалла, ρ — величина, характеризующая связь электронов с решеткой. В основном состоянии электронные пары не взаимодействуют с решеткой и металл обладает сверхтекучестью. Нагревание металла сопровождается разрывом электронных пар и переходом электронов с основного на возбужденные уровни, отвечающие энергетическому спектру металла в обычном (нормальном) состоянии, подчиняющемуся статистике Ферми. Максимальная температура полного перехода металла в обычное состояние представляет собой температуру перехода, при которой исчезает сверхпроводимость $T_k = 1,14e^{\frac{1}{\theta}}$, где θ — дебаевская температура. По предварительным оценкам, $1/\rho > 2$, поэтому температура перехода в сверхпроводящее состояние на порядок ниже дебаевской температуры.

Микроскопическая теория сверхпроводимости позволила объяснить основные факты в области сверхпроводимости (зависимость T_k от массы изотопа, бесконечную проводимость ($E = 0$), эффект Мейсснера ($B = 0$), экспоненциальную зависимость электронной теплоемкости вблизи $T = 0$, фазовый переход II рода при T_k). Ряд выводов теории показывает хорошее количественное согласие с опытом. Многие вопросы нуждаются еще в разработке (распределение сверхпроводящих металлов в системе Менделеева, зависимость T_k от состава и структуры сверхпроводящих соединений, возможность получения сверхпроводников с максимально высокой температурой перехода и др.).

Задачи

1. Рассчитать поляризуемость атома водорода в боровском приближении.
 2. Найти поляризуемость связанного электрона (частота собственных колебаний ω_i) в поле электромагнитной волны частоты ω .
 3. Найти деполяризующее поле в центре однородно поляризованной сферы.
 4. Найти значение внутреннего поля для однородно поляризованной системы диполей.
 5. Найти $(\cos^2 \varphi_i)_{\text{ср.}}$ в формуле (1) решения предыдущей задачи для кубической системы диполей.
 6. Из кристалла кварца вырезан образец в виде кубика с ребрами, параллельными осям x_1, x_2, x_3 . Найти деформацию образца, если к его граням, перпендикулярным к оси x , приложена разность потенциалов в 1000 в. Длина ребра куба 1 см.
 7. Найти соотношения между компонентами тензора пьезоэлектричества для группы 2.
-

ГЛАВА X

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

§ 1. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ МАГНЕТИКОВ

Намагченность и магнитная восприимчивость

Тело, помещенное в магнитное поле, намагничивается. В нем возникает результирующий магнитный момент M , складывающийся из элементарных магнитных моментов m_0 , связанных с отдельными частицами тела. Намагченностью J называется магнитный момент единицы объема

$$J = \frac{M}{v} = \sum m_0. \quad (\text{X},1)$$

Суммирование в формуле (1) является векторным. На практике часто используют удельную намагченность σ , которая относится к единице массы

$$\bar{\sigma} = \frac{\bar{M}}{m} = \frac{\bar{J}}{\rho}, \quad (\text{X},2)$$

где m — масса, ρ — плотность вещества. Для теоретического рассмотрения более удобна молярная намагченность σ_A , относимая к грамм-атому или грамм-молю вещества

$$\bar{\sigma}_A = \frac{\bar{M}}{m} A, \quad (\text{X},3)$$

где A — атомный или молекулярный вес. Намагченность возрастает с увеличением напряженности магнитного поля H . Соответственно трем выражениям намагченности (1—3), имеем

$$\bar{J} = \chi H; \quad \bar{\sigma} = \chi \bar{H}; \quad \sigma_A = \chi_A H. \quad (\text{X},4)$$

Коэффициенты пропорциональности в (4) называются магнитной восприимчивостью: χ — объемной, χ — удельной, χ_A — молярной. Они связаны между собой соотношениями

$$\chi = \frac{\chi}{\rho}; \quad \chi_A = \frac{\chi}{\rho} A. \quad (\text{X},5)$$

Диамагнетики и парамагнетики

Если магнитные восприимчивости в (4) — скалярные величины, то вектор намагченности \bar{J} коллинеарен с вектором H . Здесь возможны два случая: вектор \bar{J} 1) параллелен, 2) антипараллелен вектору H . Соответственно этому различают два класса тел: парамагнетики и диамагнетики. В неоднородном магнитном поле парамагнетики втягиваются в области

с большей напряженностью, тогда как диамагнетики выталкиваются из поля. Для пара- и диамагнитных тел коэффициенты χ , $\bar{\chi}$ и χ_A — постоянные величины, имеющие соответственно положительное или отрицательное значение. Зависимость намагченности от напряженности поля является линейной (рис. 173). В большинстве случаев, по абсолютному значению магнитная восприимчивость диамагнетиков мала по сравнению с магнитной восприимчивостью парамагнетиков.

Ферромагнетики

В некоторых парамагнетиках при понижении температуры наблюдается магнитное превращение, сопровождающееся рядом признаков, характерных для фазовых превращений II рода (скакок теплопемкости и др.). Связь векторов J и H перестает быть линейной и выражается более сложной кривой (рис. 174), которая при перемагничивании превращается в петлю гистерезиса. Намагченность уже в слабых полях, порядка нескольких гаусс, достигает насыщения. Намагченность насыщения J_s во много раз превышает намагченность обычных парамагнетиков.

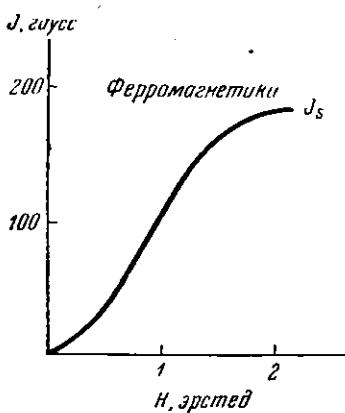


Рис. 174. Зависимость J от H для ферромагнетика

Описываемое состояние вещества называется ферромагнитным. Температура ферромагнитного превращения называется температурой Кюри. Типичным примером ферромагнетика является α -железо, температура Кюри для которого равна 780° . Выше температуры Кюри железо ведет себя как обычный парамагнетик. Отметим, что температура магнитного превращения не совпадает с температурой полиморфного превращения $\alpha \rightarrow \gamma$ железа, равной 906°C .

Магнитная проницаемость

Особое магнитное состояние ферромагнетика обусловлено самопроизвольной намагченностью. Поле в ферромагнетике, измеряемое магнитной индукцией B , складывается из напряженности внешнего H и внутреннего поля \bar{H}_M

$$\bar{B} = H + \bar{H}_M = \mu H. \quad (\text{X},6)$$

Величина μ , определяющая усиление магнитного поля в магнетике и характерная для данного магнетика, называется магнитной проницаемостью. Внутреннее поле, обусловленное орбитальными и спиновыми магнитными моментами, связано с намагченностью соотношением

$$\bar{H}_M = 4\pi J. \quad (\text{X},7)$$

Из (6) и (7) получаем

$$\bar{B} = \mu H = \bar{H} + 4\pi J = \bar{H}(1 + 4\pi\chi), \quad (\text{X},8)$$

откуда

$$\mu = 1 + 4\pi\chi. \quad (\text{X},9)$$

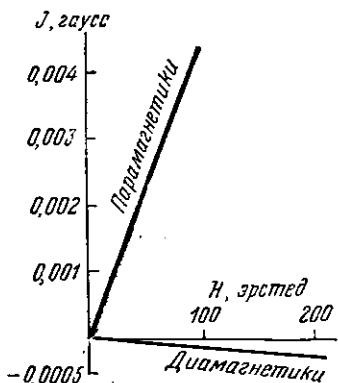


Рис. 173. Общий вид зависимости J от H для диа- и парамагнитных тел

Температурная зависимость магнитных свойств

Диамагнетизм большинства тел не зависит от температуры. Парамагнетизм, за немногими исключениями (щелочные металлы), обнаруживает сильную зависимость от температуры. Как показал Кюри, магнитная восприимчивость парамагнетиков обратно пропорциональна абсолютной температуре

$$\chi_A = \frac{C}{T}, \quad (X,10)$$

где C — константа. Закон Кюри справедлив для газов и сильно разбавленных растворов, содержащих ионы редкоземельных элементов, то есть в тех

случаях, когда молекулярное взаимодействие между носителями магнетизма мало. В конденсированных системах, когда взаимодействием между носителями магнетизма нельзя пренебречь, закон Кюри заменяется более общим законом Кюри-Вейсса

$$\chi_A = \frac{C}{T - \theta}. \quad (X,11)$$

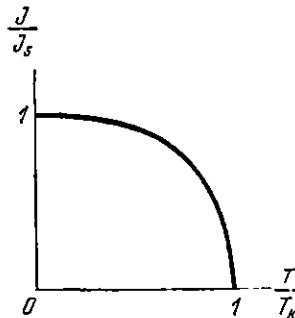


Рис. 175. Температурная зависимость J_s для ферромагнетика

сегнетоэлектриков (рис. 129 *е* и *з*. Ср. также рис. 210). Эта аналогия не случайна, так как в этих случаях имеет место одно и то же явление: переход от порядка к беспорядку.

Антиферромагнетики

Зависимость магнитной восприимчивости карбоната железа от температуры показана на рис. 176. При достаточно высоких температурах это вещество ведет себя как обычный парамагнетик. Вначале, при понижении температуры, χ_A карбоната железа растет в соответствии с законом Кюри — Вейсса, а затем начинает падать. Температура максимума восприимчивости $T_{\alpha\beta}$ указывает на магнитное превращение, которое, так же как ферромагнитное превращение, можно объяснить упорядочением в расположении элементарных магнетиков. В отличие от ферромагнетиков, в которых магнетики ориентируются параллельно, в карбонате железа и подобных ему веществах имеет место антипараллельная ориентация. Это приводит к компенсации магнитных моментов и снижению общей намагниченности тела. Вещества, в которых спонтанно возникает антипараллельная ориентация магнитных моментов, получили название антиферромагнетиков. На возможность воз-

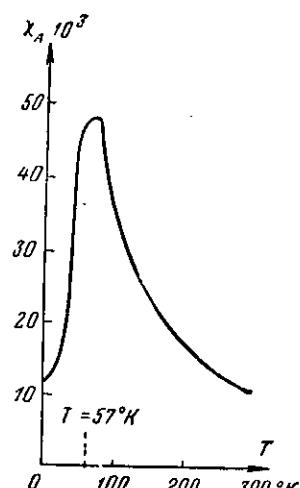


Рис. 176. Температурная зависимость χ_A для карбоната железа

никновения антиферромагнитного состояния указал Л. Д. Ландау (1933). Ферро- и антиферромагнетизм в магнитной области аналогичен сегнето- и антисегнетоэлектричеству в электрической области.

Общие замечания о магнетиках

К диамагнетикам относятся вещества, атомы и молекулы которых не имеют собственных магнитных моментов. Намагченность этих веществ индуцируется внешним магнитным полем. В атомах диамагнетиков электронные оболочки замкнуты; результирующие орбитальные моменты $L = 0$. При этих условиях обычно результирующие спиновые моменты также равны нулю $\bar{S} = 0$. Отсюда суммарный момент

$$\bar{J} = \bar{L} + \bar{S} = 0. \quad (\text{X.12})$$

Можно выделить три группы диамагнетиков.

1. Нормальные: инертные газы, металлы В-подгрупп (Cu, Ag, Au, Zn, Cd); магнитная восприимчивость их не зависит от температуры и имеет малое значение $\chi_A \sim 10^{-6}$.

2. Аномальные: висмут, сурьма, галлий, графит, γ -фазы; магнитная восприимчивость имеет повышенное значение. В графите $\chi_{\parallel} = -21,5$, $\chi_{\perp} = -0,5 \cdot 10^{-6}$; в висмуте $\chi_{\parallel} = -219$, $\chi_{\perp} = -310 \cdot 10^{-6}$. В кристаллах со слоистой структурой особенно большое значение магнитная восприимчивость имеет для направлений, лежащих в плоскости слоев. Это хорошо видно на примере графита. В висмуте при низких температурах наблюдается периодическое изменение восприимчивости от напряженности поля (эффект Ван-Альфена) (рис. 177.)

3. Сверхпроводники, у которых магнитная индукция $B = 0$. Из (8) имеем $J = -\frac{1}{4\pi} H$, отсюда $\chi = -\frac{1}{4\pi}$. Следовательно, сверхпроводники можно рассматривать как сверхдиамагнетики. Однако такое рассмотрение является формальным, так как по поверхности сверхпроводника течет макроскопический ток, экранирующий сверхпроводник от внешнего поля.

К парамагнетикам относятся вещества, атомы и молекулы которых имеют не полностью компенсированные магнитные моменты. Парамагнитной является, например, молекула NO, принадлежащая к редкой группе молекул с нечетным числом электронов, обладающая некомпенсированным спином. Молекулы с четным числом электронов диамагнитны, за исключением молекул кислорода и серы. Парамагнетизм молекул O₂ и S₂ обусловлен некомпенсированностью спинов двух электронов (гл. IV, § 1). Большим парамагнетизмом обладают металлы с недостроенными d- и f-электронными подгруппами. Парамагнитными являются также соединения этих металлов.

Магнитные свойства элементов

В табл. VII (Приложение I) приведены значения магнитной восприимчивости элементов при комнатной температуре. За немногими исключениями, элементы A-подгрупп парамагнитны, а элементы B-подгрупп диамагнитны. Среди элементов A-подгрупп щелочные и щелочноземельные металлы об-

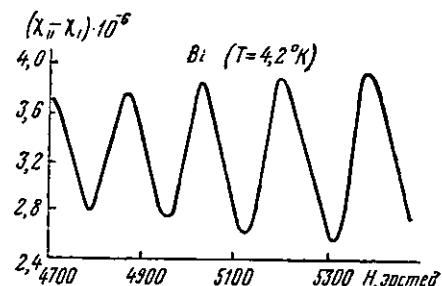


Рис. 177. Зависимость $(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) \cdot 10^6$ моно-кристалла висмута от напряженности магнитного поля (для угла ориентации образца $\Phi = 46^{\circ}15'$)

ладают температурно независимым и значительно меньшим парамагнетизмом, чем переходные и редкоземельные металлы. Атомные оставы щелочных и щелочноземельных металлов замкнуты, поэтому их парамагнетизм обусловлен свободными электронами. Электронный газ, если бы он подчинялся классической статистике, благодаря наличию спинов электронов должен быть сильно парамагнитным. Попарное размещение электронов на уровнях зоны проводимости, с взаимной компенсацией спинов, делает его диамагнитным. Слабый парамагнетизм электронного газа возникает за счет термического возбуждения небольшой части электронов, занимающих верхние уровни в зоне проводимости.

Ферромагнитными являются переходные металлы, принадлежащие к ферромагнитной триаде, а из редкоземельных металлов — гадолиний и диспрозий, а также соединения ферромагнитных элементов. Представляют интерес ферромагнитные соединения из неферромагнитных компонентов, например сплав Гейсслера $MnCu_2Al$ со структурой β -фазы. Ферромагнитными являются некоторые другие сплавы марганца, а также хрома. Компоненты этих сплавов, марганец, хром и медь, в таблице Менделеева примыкают к ферромагнитной триаде справа и слева. Поэтому можно сказать, что образование таких соединений происходит по принципу усреднения электронной конфигурации с приближением к конфигурации, имеющей место в типичном ферромагнетике. Напомним, что структура β -фазы, построенная на основе объемноцентрированной кубической решетки, близка к структуре α -железа. Сплавы $MnCu$ и $MnAu$ являются антиферромагнетиками.

§ 2. ДИАМАГНЕТИЗМ

Орбитальный магнитный момент

Рассмотрим электрон, двигающийся по круговой орбите радиуса r и опиывающий площадь S .

Пусть v — частота, то есть число оборотов, совершаемых электроном за 1 секунду. Орбитальный магнитный момент будет

$$M = \frac{eS}{c} = \frac{ev}{c} S, \quad (X,13)$$

где c — скорость света. Угловая ω и линейная v скорости электрона равны

$$v = \omega r; \quad \omega = 2\pi\nu. \quad (X,14)$$

Введя эти величины в (13), получим

$$M = \frac{e\omega}{2\pi c} \pi r^2 = \frac{e\omega r^2}{2c} = \frac{evr}{2c} = \frac{e}{2\mu c} \mu vr = \frac{e}{2\mu c} P, \quad (X,15)$$

где P — орбитальный механический момент. Квантование механического момента

$$P = \frac{\hbar}{2\pi} m \quad (X,16)$$

приводит к квантованию орбитального магнитного момента

$$M = \frac{e\hbar}{4\pi\mu c} m = mM_B, \quad (X,17)$$

где

$$M_B = \frac{e\hbar}{4\pi\mu c} \quad (X,18)$$

магнетон Бора (квант магнитного момента).

Из формулы (15) можно найти гиromагнитное отношение орбитальных моментов

$$\frac{M}{P} = \frac{e}{2mc} \quad (\text{X},19)$$

Это отношение в два раза больше отношения спиновых моментов (II, 2). Различие орбитального и спинового гиromагнитных отношений оказалось существенным для определения происхождения ферромагнетизма.

Величина орбитального момента зависит от угловой скорости. Как следует из (15), изменение угловой скорости на $\Delta\omega$ вызовет изменение магнитного момента на

$$\Delta M = \frac{er^2}{2c} \Delta\omega. \quad (\text{X},20)$$

Универсальность диамагнетизма

Диамагнетизм является универсальным свойством, присущим всем телам. Однако благодаря малости диамагнитных эффектов они могут быть обнаружены только в том случае, если нет других, более сильных магнитных эффектов. Это, в частности, относится к парамагнетикам, диамагнетизм которых перекрывается значительно большим по величине парамагнетизму. Диамагнетизм связан с орбитальным движением электронов, имеющим место как в атомах, так и в молекулах и кристаллах, в которых орбитальное движение совершают электроны атомных остовов. Диамагнетизм обусловлен небольшим торможением угловой скорости орбитального движения при введении атома в магнитное поле. Это вытекает из следующих общих соображений. Движение электрона по орбите можно рассматривать как замкнутый ток. При внесении контура с током в магнитное поле, как следует из закона электромагнитной индукции Фарадея, в контуре возникает добавочная электродвижущая сила. В результате сила тока в контуре изменится, и появится дополнительный магнитный момент. Согласно принципу Ле-Шателье, этот момент направлен так, чтобы противодействовать внешнему полю, вызывающему индукцию. Это значит, что индуцированный момент направлен против поля, что, по определению, является основным признаком диамагнетика. Из принципа Ле-Шателье также следует, что диамагнетик должен выталкиваться из магнитного поля.

Частота прецессии орбиты в магнитном поле

На электрон, двигающийся по круговой орбите, действует центростремительная сила $f = \mu v^2/r$. При наложении магнитного поля H , перпендикулярного к плоскости орбиты (рис. 178, a), появится добавочная сила Лоренца $\Delta f = -evH/c$, направленная по радиусу. Результирующая центростремительная сила будет

$$f_n = f + \Delta f = \frac{\mu v_i^2}{r} = \frac{\mu v^2}{r} - \frac{evH}{c}.$$

Отсюда находим

$$\frac{\mu(v_i^2 - v^2)}{r} = \frac{\mu(v_1 + v)(v_1 - v)}{r} \approx \frac{2\mu v}{r} \Delta v = -\frac{evH}{c}.$$

Изменение линейной скорости орбитального движения на Δv соответствует изменению угловой скорости на $\Delta\omega$

$$\Delta\omega = \frac{\Delta v}{r} = -\frac{evH}{2mc}. \quad (\text{X},21)$$

Если в общем случае орбита наклонена к полю (рис. 178, б), то действие магнитного поля вызовет прецессию орбиты. Нормаль к плоскости орбиты

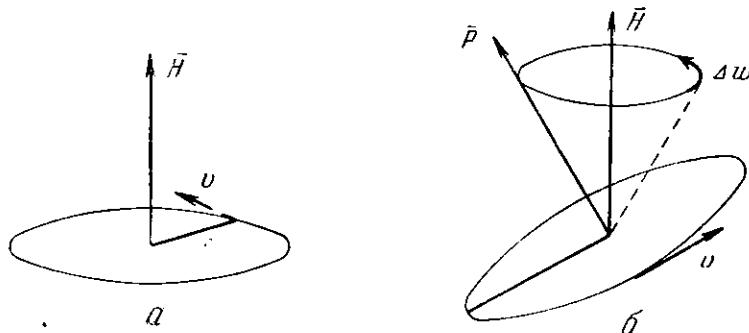


Рис. 178. К расчету угловой скорости прецессии орбиты электронов

\bar{P} будет описывать конус вокруг вектора магнитного поля \bar{H} с постоянной угловой скоростью прецессии $\Delta\omega$, определяемой формулой (21).

Диамагнетизм атомных остовов

Прецессионное движение орбиты в магнитном поле вызовет появление добавочного магнитного момента, величина которого определяется формулой (20) при введении $\Delta\omega$ из (21)

$$\Delta M = \frac{eS}{4\pi c} \Delta\omega = -\frac{e^2 S}{4\pi \mu c^2} H. \quad (\text{X.22})$$

Знак минус показывает, что индуцированный магнитный момент направлен против поля. Для замкнутых оболочек можно использовать сферическую симметрию и считать орбиты круговыми. В этом случае $S = \pi r^2$. Для сферически симметричного атома $r^2 = \frac{3}{2}r^2$. Применяя формулу (22) ко всем электронам атома, получим суммарный диамагнитный момент атома

$$\Delta M = -\frac{e^2 H}{6\mu c^2} \sum_{k=1}^Z r_k^2, \quad (\text{X.23})$$

где Z — число электронов. Отсюда для молярной магнитной восприимчивости находим, полагая $r_k^2 \approx 10^{-16} \text{ см}^2$,

$$\chi_A = \frac{N\Delta M}{H} = -\frac{Ne^2}{6\mu c^2} \sum_{k=1}^Z r_k^2 = Z \cdot 10^{-6}. \quad (\text{X.24})$$

Порядок величины диамагнетизма, определяемый из (24), соответствует опыту. Диамагнетизм атомных остовов не зависит от температуры.

Диамагнетизм электронного газа

Магнитный момент свободных электронов металла, связанный с их движением, равен нулю, так как между столкновениями электроны двигаются по прямолинейным траекториям, и момент количества движения равен нулю. Внешнее магнитное поле изменит характер движения электронов

и превратит прямолинейные орбиты в круговые. В результате в электронном газе с каждым электроном будет связан индуцированный магнитный момент, аналогичный орбитальному моменту. Однако если рассмотреть совокупное действие всех электронов, то индуцированный диамагнитный момент внутри металла полностью компенсируется обратным моментом, создаваемым электронами, отраженными от поверхности металла. Суммарное действие токов: а) тока, индуцированного магнитным полем в электронном газе, и б) тока отраженных электронов можно свести к двум периферийным токам, текущим навстречу друг другу (рис. 179). Это можно получить также из энергетических соображений. Сила Лорентца, перпендикулярная к скорости движения электронов, изменяет только форму траекторий и не меняет их энергии. Положение магнитного поля не изменяет энергии классического электронного газа. Диамагнетизм электронного газа в этом случае должен быть равен нулю.

Существенно иное положение имеет место, как показал Л. Д. Ландау (1930), в квантовой теории вследствие квантования периодического движения. Квантование изменяет энергию электронного газа, для диамагнитной восприимчивости которого Л. Д. Ландау получил формулу

$$\chi_A = -\frac{1}{3} \frac{N' M_B^2}{kT}. \quad (X,25)$$

где N' — число электронов проводимости, принимающих участие в диамагнетизме. Благодаря заполненности уровней в зоне проводимости изменить свою энергию может лишь небольшая часть электронов, лежащая в узкой области термического возбуждения вблизи верхнего края полосы

$$N' = N \frac{kT}{\epsilon_{\max}}, \quad (X,26)$$

где ϵ_{\max} — максимальная кинетическая энергия электронов, не зависящая от температуры.

Из (25) и (26) находим

$$\chi_A = -\frac{1}{3} \frac{NM_B^2}{\epsilon_{\max}}. \quad (X,27)$$

Пользуясь значением ϵ_{\max} (VIII,17), получим

$$\chi_A = -\frac{4\mu M_B^2}{h^2} \left(\frac{\pi}{3}\right)^{\frac{2}{3}} N^{\frac{1}{3}}. \quad (X,28)$$

Формула (28) показывает, что газ свободных электронов обладает температурно независимым диамагнетизмом. Величина этого диамагнетизма очень мала.

Диамагнетизм металлов

Диамагнетизм металлов складывается из диамагнетизма атомных остовов, определяемого формулой (24), и диамагнетизма свободных электронов (формула (28)). Можно ожидать, что диамагнетизм металлов будет больше диамагнетизма совокупности ионов металлов. Ниже приведены опытные данные.

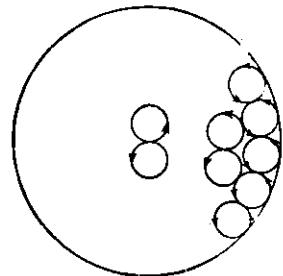


Рис. 179. Взаимная компенсация диамагнетизма свободных электронов

Диамагнетизм металлов и ионов металлов

Металл	χ_A	Ион	χ_A
Cu	$-5,5 \cdot 10^{-6}$	Cu^+	$-18,0 \cdot 10^{-6}$
Ag	-21,6	Ag^+	-31,0
Au	-29,6	Au^+	-45,8

Эти данные свидетельствуют о том, что диамагнетизм металлов меньше диамагнетизма ионов. Отсюда, как обратил внимание Я. Г. Дорфман (1923), следует, что электронный газ обладает парамагнетизмом, обусловленным наличием у электронов постоянных спиновых моментов. Независимость диамагнетизма металлов от температуры говорит о независимости парамагнетизма электронного газа от температуры.

§ 3. ПАРАМАГНЕТИЗМ

Теория температурной зависимости парамагнетизма Ланжевена

Рассмотрим газ парамагнитных молекул с постоянными магнитными моментами, равными μ_0 . Энергия магнитного взаимодействия двух магнетиков составляет $\sim 10^{-16}$ эрга. Тепловая энергия при $T = 10^\circ\text{K}$ $kT \sim 10^{-15}$ эрга. В отсутствие внешнего поля тепловое движение нарушает ориентацию магнитных моментов; результирующая намагниченность $J = 0$. При наложении магнитного поля магнитные моменты ориентируются параллельно полю. Магнитная энергия магнитика во внешнем поле (без учета взаимодействия магнитиков друг с другом)

$$U = -\mu_0 H \cos \theta. \quad (\text{X.29})$$

Эта энергия имеет наименьшее значение при $\theta = 0$, где θ — угол между направлением магнитного момента и направлением поля. Степень ориентации моментов и величина результирующего момента определяются соотношением магнитной $\mu_0 H$ и тепловой kT энергий. Вероятность ориентации магнитиков под углом θ определяется функцией Больцмана

$$w \sim e^{-\frac{U}{kT}} = e^{-\frac{\mu_0 H \cos^2 \theta}{kT}} = e^{+\cos^2 \theta} \quad \left(\beta = \frac{\mu_0 H}{kT} \right). \quad (\text{X.30})$$

Средний магнитный момент

$$\begin{aligned} \mu_{cp} &= \overline{\mu_0 \cos \theta} = \mu_0 \frac{\int_0^\pi \cos \theta e^{\beta \cos^2 \theta} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{\beta \cos^2 \theta} \sin \theta d\theta} = \mu_0 \frac{d}{d\beta} \ln \int_0^\pi e^{+\cos^2 \theta} \sin \theta d\theta = \\ &= \mu_0 \frac{d}{d\beta} \ln \frac{e^\beta - e^{-\beta}}{\beta} = \mu_0 \frac{\beta}{e^\beta - e^{-\beta}} \left\{ \frac{e^\beta + e^{-\beta}}{\beta} - \frac{e^\beta - e^{-\beta}}{\beta^2} \right\} = \\ &= \mu_0 \left(\frac{e^\beta + e^{-\beta}}{e^\beta - e^{-\beta}} - \frac{1}{\beta} \right). \end{aligned}$$

Отсюда

$$\mu_{cp} = \mu_0 \left(\coth \beta - \frac{1}{\beta} \right). \quad (\text{X.31})$$

Для слабых полей и не слишком низких температур, полагая $\beta = \mu_0 H / kT \ll 1$ и разлагая в ряд (31), находим

$$\mu_{cp} = \mu_0 \left(\frac{1}{3} \beta + \dots \right) = \frac{\mu_0^2 H}{3kT}. \quad (\text{X.32})$$

Отсюда для грамм-моля вещества получаем

$$\chi_A = \frac{N\mu_{\text{ср}}}{H} = \frac{N\mu_0^2}{3kT} \quad (\text{X.33})$$

закон Кюри. Формула (33) позволяет определить постоянную C в (10) через молекулярные постоянные. Введение в классическую теорию Ланжевена закона пространственного квантования, разрешающего только определенные дискретные ориентации диполей, не меняет окончательного результата.

Теория Вейсса

Вейсс предположил, что внешнее поле H , вызывающее намагниченность тела, приводит к возникновению направленного внутреннего магнитного поля, пропорционального намагниченности J (ср. 7). Поэтому в парамагнетике действует эффективное поле

$$H_{\text{эфф}} = H + cJ.$$

Вводя значение $H_{\text{эфф}}$ в формулу Ланжевена (32), найдем

$$J = \frac{N\mu_0^2 H_{\text{эфф}}}{3kT} = \frac{N\mu_0^2 H}{3kT} + \frac{Nc\mu_0^2}{3kT} J.$$

Отсюда

$$\chi_A = \frac{J}{H} = \frac{N\mu_0^2}{3k \left(T - \frac{Nc\mu_0^2}{3k} \right)} = \frac{C}{T - T_k} \quad (\text{X.34})$$

получаем закон Кюри — Вейсса.

Парамагнетизм электронного газа

Электронный газ благодаря наличию собственного магнитного момента электронов является парамагнитным. В магнитном поле спины электронов ориентируются преимущественно по полю, создавая результатирующий магнитный момент. Для вычисления парамагнетизма электронного газа нельзя использовать классическую формулу Ланжевена (32), так как парамагнетизм ряда металлов не зависит от температуры. Для расчета парамагнетизма свободных электронов следует использовать статистику Ферми. В зоне проводимости будут заняты все уровни, образуя полосу шириной ϵ_{max} , равной максимальной кинетической энергии электронов. На каждом уровне расположено по два электрона с противоположными направлениями спинами. Разделим занятую зону на две полузоны, различающиеся направлением спинов электронов (рис. 180, а). В магнитном поле уровень полузоны с параллельным направлением спинов понизится на $-M_B H$, а уровень полузоны с антипараллельным направлением спинов повысится на $+M_B H$ (рис. 180, б).

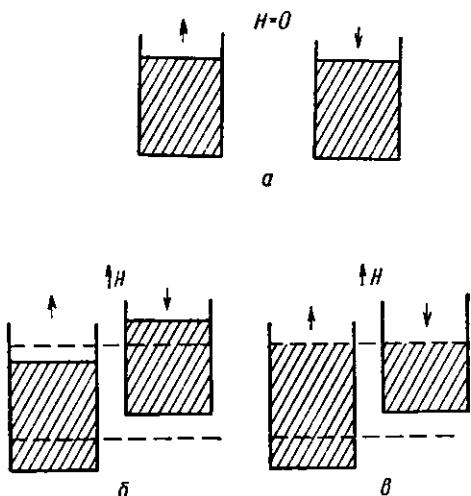


Рис. 180. К расчету парамагнетизма свободных электронов

Разность энергий полузон равна $2M_B H$. Различие уровней заполнения обеих полузон приведет к перетеканию электронов и выравниванию уровней (рис. 180, б). В результате увеличится число электронов с параллельным направлением спинов и появится парамагнитный момент, равный

$$M = \Delta Z M_B, \quad (X,35)$$

где ΔZ — половина разницы первоначальных уровней полузон. Избыток кинетической энергии электронов в левой полузоне равен выигрышу магнитной энергии

$$\Delta Z \cdot \epsilon_{\max} = M_B H. \quad (X,36)$$

Используя (35) и (36), найдем магнитную восприимчивость

$$\chi_A = \frac{NM}{\epsilon_{\max}} = \frac{NM_B^2}{\epsilon_{\max}}. \quad (X,37)$$

Сравнение формул (27) и (37) показывает, что парамагнетизм электронного газа в три раза больше его диамагнетизма. Избыточный парамагнетизм электронов проводимости объясняет слабый парамагнетизм щелочных металлов.

Парамагнетизм переходных металлов

Значительный парамагнетизм переходных и редкоземельных металлов связан с наличием у них d - и f -электронных подгрупп. В соответствии с правилом Хунда, электроны заполняют эти подгруппы таким образом, что суммарный спиновый момент становится максимальным. Если d - или f -подгруппы не заполнены, то это приводит к результатирующему магнитному моменту атомов, к которому добавляется еще орбитальный момент. В группе переходных металлов, как видно из рис. 181, наблюдается значительное возрастание парамагнитной восприимчивости приближении к триаде железа. У ферромагнитных металлов железа, кобальта и никеля при достаточно низких температурах $T \rightarrow 0$ уже в слабых полях наблюдается насыщение намагниченности $J_{\text{нас}}$. Делением $J_{\text{нас}}$ на число атомов можно найти магнитные моменты атомов

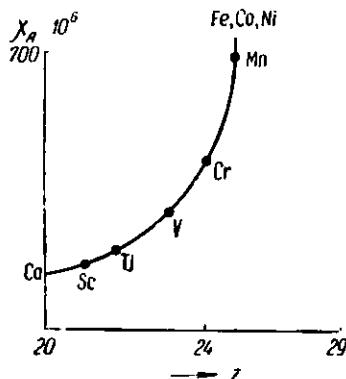


Рис. 181. Магнитная восприимчивость переходных металлов 4-го периода

металл

$$\begin{array}{lll} \text{Fe} & \text{Co} & \text{Ni} \\ 2,2 & 1,7 & 0,6 M_B \end{array} \quad (X,38)$$

С увеличением порядкового номера металла ферромагнитной триады атомный магнитный момент уменьшается. Это связано с заполнением d -подгруппы. У следующего элемента — меди — d -подгруппа полностью заполнена, чем объясняются ее диамагнитные свойства. Число валентных электронов атома никеля достаточно для заполнения d -зоны. Наличие парамагнитного момента у никеля показывает, что в среднем 0,6 электрона на атом в металлическом никеле переходит в s -зону. Это подтверждается магнитными свойствами сплавов парамагнитного никеля с диамагнитными металлами и водородом.

На рис. 182, а показано изменение магнитной восприимчивости сплавов палладия с водородом. С увеличением концентрации водорода парамагнетизм уменьшается приблизительно линейно и исчезает при 60 ат. % водорода. Это объясняется заполнением *d*-полосы сплава, представляющего собой твердый раствор водорода в палладии, валентными электронами атомов водорода. На рис. 182, б аналогичные данные приведены для сплавов никеля с медью и цинком. Магнитные свойства сплавов никеля с одновалентной медью аналогичны сплавам палладия с водородом. В сплавах никеля с двухвалентным цинком погашение парамагнитного момента атома никеля совер-

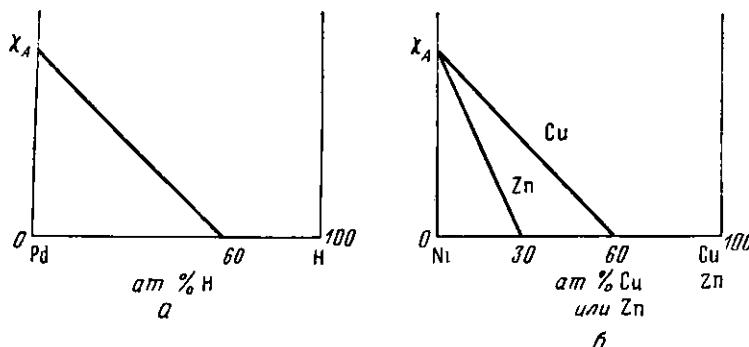


Рис. 182. Парамагнитная восприимчивость сплавов: а — палладия; б — никеля

шается с вдвое большей скоростью, и парамагнетизм исчезает при 30 ат. % Zn, то есть при вдвое меньшей концентрации, чем в сплавах с одновалентными элементами. Сходное поведение сплавов никеля и его гомолога палладия указывает на одинаковую степень заполнения у них *s*-полосы.

Применение парамагнетизма для получения низких температур

При адиабатном намагничении парамагнетика его температура повышается, а энтропия вследствие возникновения упорядочения падает. Размагничивание сопровождается разупорядочением магнитной структуры и понижением температуры, которое оказывается значительным, так как теплоемкость тел при низких температурах мала. С помощью твердого раствора хромокалиевых и алюминийкалиевых квасцов $K_2SO_4(Cr, Al)(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ в объеме 56 см³ при размагничивании от $T = 1, 174^{\circ}\text{K}$ и поле 24 000 э до 1 э была получена температура $T = 0,0044^{\circ}\text{K}$. Испарение жидкого гелия дает значительно более высокую температуру $T = 0,71$ К.

§ 4. ФЕРРОМАГНЕТИЗМ

Гиромагнитная аномалия

Намагничивание ферромагнитного стержня, как показал опыт Эйнштейна — де Гааза (1915), сопровождается возникновением крутильного момента. Гиромагнитный эффект, обнаруживаемый этим опытом, показывает существование в ферромагнетике магнитных гироскопов. Изменение намагнченности стержня связано с перекидыванием направления осей гироскопов на 180°, что сопровождается изменением момента количества движения тела. Периодически изменения направление намагнченности с частотой собственных крутильных колебаний стержня, удается вызвать его кру-

тильные колебания с измеримой амплитудой. Обратный опыт — возбуждение намагченности при закручивании ферромагнетика — был произведен Барнетом (1915). Из гиromагнитных опытов можно определить гиromагнитное отношение M/P . Барнет произвел измерения с различными ферромагнитными материалами (железо, кобальт, никель, сплавы Гейсслера) и показал, что намагченность связана с отрицательными зарядами, то есть электронами. Величина гиromагнитного отношения оказалась равной

$$\frac{M}{P} = \frac{e}{\mu c},$$

что в два раза больше ожидавшегося гиromагнитного отношения для орбитальных моментов (19). Вплоть до открытия спина электрона (1926) причина этого расхождения оставалась неизвестной и оно считалось аномалией. После открытия магнитного момента электрона и половинного значения спинового квантового числа $s = \frac{1}{2}$ стало ясно, что намагченность ферромагнетика связана с электронными спинами, а не с орбитальными моментами.

Области спонтанной намагченности

Характерным признаком ферромагнетика является большая величина намагченности, достигающая насыщения уже в слабых магнитных полях. Намагченность насыщения J_s зависит от температуры и исчезает в точке Кюри. Кривая $J_s = J_s(T)$ аналогична кривым атомной разупорядоченности и спонтанной электрической поляризации сегнетоэлектрика. Во всех этих случаях существуют области (домены) спонтанной упорядоченности либо атомной структуры, либо электрических или магнитных моментов.

Наличие доменов в ферромагнетике непосредственно обнаруживается методом магнитных суспензий (фигуры Акулова — Биттера). В пределах каждого домена направление произвольной намагченности одинаково. В соседних доменах эти направления различны. Домены разрушаются тепловым движением и растут при понижении температуры. Границы доменов не совпадают с границами кристаллов или блоков кристаллической мозаики. При намагничении происходит переориентация осей доменов. На определенной стадии в области процесса смещения можно наблюдать повороты отдельных доменов. Это проявляется в скачкообразном изменении намагченности (эффект Баркгаузена).

Кривая намагничения

Вследствие анизотропии величина намагченности, при одной и той же напряженности поля, зависит от ориентации кристалла относительно направления поля (рис. 183, а). При отсутствии поля оси доменов в отдельных кристаллах располагаются вдоль направлений легкого намагничения. В кристалле никеля это будет направление [111]. Затем идет направление [110] и наконец [100]. Кривая намагничения поликристалла представляет собой сумму кривых намагничения отдельных кристаллов. При отсутствии в материале текстуры, то есть преимущественной ориентации кристаллитов, эффекты анизотропии намагничения усредняются. Тем не менее на кривой намагничения поликристалла можно выделить несколько участков, отвечающих различным стадиям намагничения (рис. 183, б). В слабых полях наблюдается смещение, то есть рост доменов с выгодной ориентацией за счет соседних областей с невыгодной ориентацией (рис. 184). При усилении поля происходит вращение, то есть приближение магнитных моментов к на-

правлению поля, не лежащего, вообще говоря, в направлении осей легкого намагничения. В полях выше технического насыщения, когда все

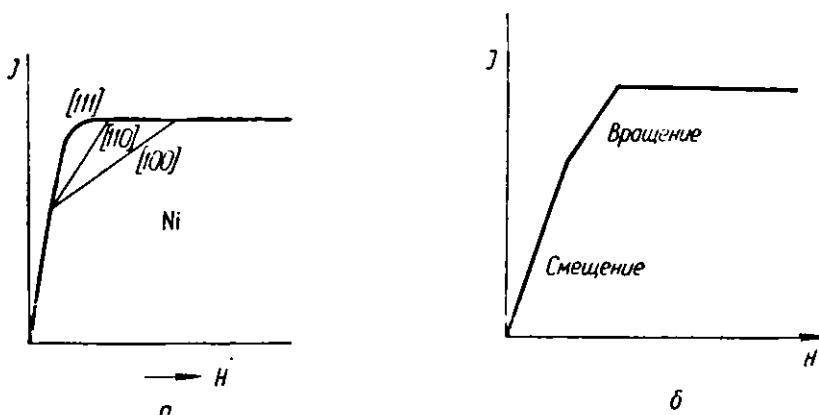


Рис. 183. Кривая намагничения: *a* — монокристалла никеля; *б* — поликристалла

моменты доменов направлены по полю, происходит ориентация по полю спинов отдельных электронов, чему препятствует тепловое движение. Этот процесс называется истинным намагничением, или парапроцессом.

Природа ферромагнетизма

Если исходить из предположения о том, что внутреннее молекулярное поле H_m вызывает спонтанное намагничение, то следует ожидать очень больших величин напряженности этого поля. Наблюдения за прохождением β -лучей через тонкие слои ферромагнетиков (Я. Г. Дорфман) не подтверждают этого предположения. Силы, ориентирующие спины электронов параллельно друг другу, — немагнитные. Это силы электрического взаимодействия в системе электронов, подчиняющейся квантовым законам. Характер ориентации спинов электронов определяется знаком обменного интеграла A , рассчитываемого по методу атомных орбит (гл. III, § 3) и для системы из двух электронов, равного

$$A = e^2 \int \frac{\psi_n^*(r_1) \psi_m(r_1) \psi_n(r_2) \psi_m^*(r_2)}{r_{12}} dv_1 dv_2, \quad (\text{X.39})$$

где ψ_n и ψ_m — невозмущенные электронные функции, r_1 и r_2 — радиусы-векторы двух электронов. Если обменный интеграл отрицателен, то устанавливается антипараллельная ориентация спинов, что имеет место обычно при ковалентной связи (молекула водорода) и в антиферромагнетиках. Положительному интегралу отвечает параллельная ориентация спинов, что имеет место при заполнении электронных подгрупп атомов (правило максимального спинового момента Хунда) и в ферромагнетиках. Знак обменного интеграла зависит от расстояния между электронами. В металлах при малых расстояниях он отрицателен, а при больших расстояниях положителен.

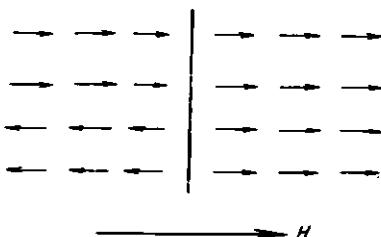


Рис. 184. Инверсия направлений доменов при намагничении

На рис. 185 показано значение обменного интеграла в зависимости от межатомного расстояния. Для ферромагнитной модификации железа, кобальта и никеля $A > 0$. Величина обменного интеграла связана с температурой Кюри, так как чем больше A , тем больше должна быть тепловая энергия kT_k , необходимая для разрушения ферромагнетизма. Расположение на кривой $A = A(r)$ точек для металлов ферромагнитной триады соответствует ходу температуры Кюри:

металл	Fe	Co	Ni	Gd
T_k	768	1150	365	16°C

Параллельная ориентация спинов в областях спонтанной намагниченности заставляет электроны занимать более высокие уровни энергетической зоны, что сопровождается увеличением их кинетической энергии.

A :

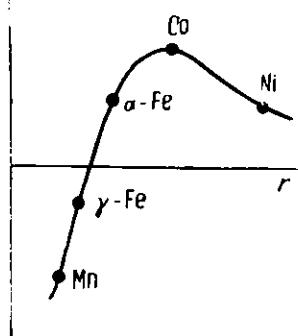


Рис. 185. Кривая зависимости обменной энергии от расстояния

условию, а электроны незастроены валентной оболочкой, в которой не выполняются. Поэтому среди чистых металлов ферромагнетизм встречается сравнительно редко. В наиболее благоприятном положении находятся переходные металлы и лантаниды, имеющие незаполненные внутренние d - и f -подгруппы. Для возникновения ферромагнетизма необходим оптимум межатомного расстояния. Если атомы слишком удалены, то обменное взаимодействие очень мало. Если атомы чрезмерно сближаются, то происходит значительное размытие энергетической полосы электронной подгруппы и быстрое возрастание кинетической энергии. Как показывает отношение атомного радиуса к радиусу d -оболочки

Металл	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
r_a/r_d	1,12	1,18	1,47	1,63	1,82	1,98

для переходных металлов 4-го периода оптимум этого отношения несколько превышает 1,5.

Магнитное взаимодействие, как было указано выше, мало по сравнению с обменным взаимодействием. Тем не менее магнитное взаимодействие обуславливает ряд важных явлений: магнитную анизотропию, магнитострикцию, гистерезис, процессы технического намагничения.

Магнитные моменты атомов переходных металлов

Максимальный спиновый момент в d -подгруппе равен 5 и отвечает полному заполнению одной полузоны. Пусть n — общее число электронов в s - и d -полосах, из них в s -полосе находится x электронов и в d -полосе

$(n-x)$ электронов. Полагая, что в одной полузоне имеется 5 электронов, в другой полузоне получим $(n-x-5)$. Результирующий спиновый момент электронов d -подгруппы будет

$$M_d = 5 - (n - x - 5) = 10 + x - n. \quad (\text{X},40)$$

Полагая одинаковую степень заполнения s -полосы для различных переходных металлов и беря $x = 0,6$, получим следующие теоретические значения спиновых моментов атомов:

металл	Ni	Co	Fe
n	10	9	8
$M_d = 10,6 - n$	0,6	1,6	2,6

(X,41)

что приблизительно соответствует опытным данным (38).

На рис. 186 проведена прямая $M = 10,6 - n$. Участок прямой AB хорошо передает значение магнитных моментов железа, кобальта, никеля и их сплавов с медью. Участок BC не соответствует опыту. В районе точки B , для которой $n = 8,2$, и $M_d = 2,4$, значение атомного момента достигает максимума, а дальше убывает по кривой BD . Это значит, что одна полузона не может быть полностью пустой при значительном заполнении второй полузоны. При наименьшем заполнении «пустой» полузоны в ней находится

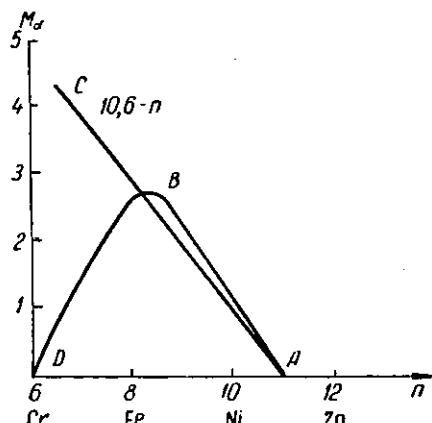


Рис. 186. Магнитные моменты атомов переходных металлов

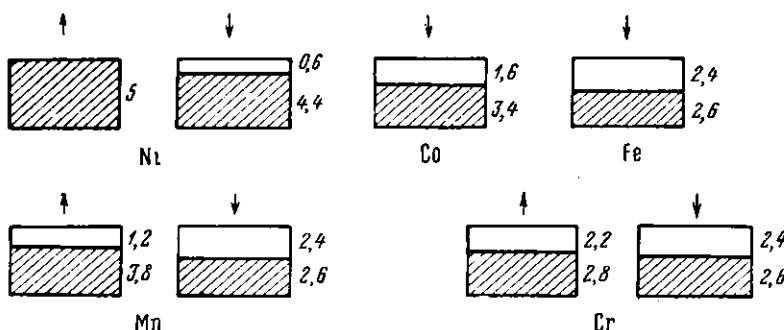


Рис. 187. Заполнение d -полосы у переходных металлов

примерно 2,6 электрона. На рис. 187 в соответствии с изложенным показано электронное строение d -полосы переходных металлов, откуда следует, что магнитные моменты марганца 1,2 и хрома 0,2.

§ 5. АНТИФЕРРОМАГНЕТИЗМ И МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА

Магнитная структура и ее связь с атомной структурой

В основе ферро- и антиферромагнетизма лежит одно и то же явление — упорядочение в расположении магнитных диполей. В антиферромагнетике более выгодно антипараллельное расположение. Магнитные диполи антиферромагнетика связаны с узлами атомной структуры. Это позволяет говорить, в случае возникновения антиферромагнитного состояния, о магнитной

структуре тела. Определение магнитных структур оказалось возможным с помощью дифракции нейтронов. На рис. 188 показаны магнитные структуры двух антиферромагнетиков: MnO ($T_k = 120^\circ\text{K}$) и MnF_2 ($T_k = 80^\circ\text{K}$), определенные по нейтронограммам, полученным при низких температурах.

Оксись марганца имеет структуру типа NaCl . На рис. 188,а показано расположение только ионов марганца, образующих гранецентрированную структуру. Магнитная структура, возникающая при низких температурах, выражается в последовательном чередовании в одном семействе октаэдрических плоскостей (111), плоскостей с параллельной и антипараллельной ориентацией моментов вдоль одного из ребер куба. В результате указанной ориентации период магнитной структуры по некоторым направлениям удваивается по сравнению с соответствующим периодом атомной структуры. Магнитную структуру MnO можно рассматривать как сверхструктуру, наиболее близкую к сверхструктуре, возникающей при атомной упорядоченности в сплаве CuPt (см. табл. 33 и 34). Магнитное взаим-

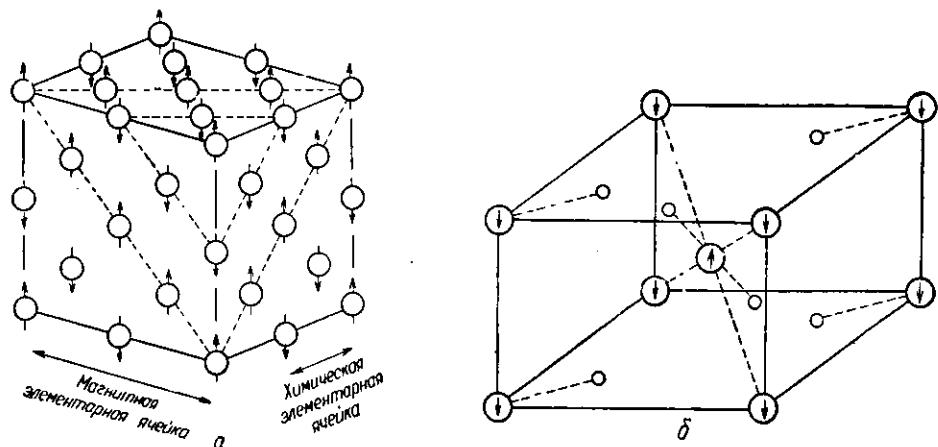


Рис. 188. Магнитные структуры антиферромагнетиков ниже температуры Кюри: *а* — MnO ; *б* — MnF_2

модействие октаэдрических плоскостей с различной ориентацией магнитных моментов приводит к небольшому ромбоэдрическому искажению атомной структуры MnO , устанавливаемому рентгенографически.

На рис. 188,б показана магнитная структура дифторида марганца; большие кружки со стрелками изображают ионы марганца, маленькие кружки — ионы фтора. Ионы марганца в вершинах и в центре тетрагональной ячейки имеют антипараллельную ориентацию с направлением диполей вдоль тетрагональной оси. В результате такой ориентации изменяется трансляционная группа, так как период вдоль телесной диагонали элементарной ячейки магнитной структуры удваивается по сравнению с периодом атомной структуры. Это приводит к изменению типа решетки Бравэ, которая из объемноцентрированной превращается в простую.

Происхождение ферромагнетизма ферритов

В заключение укажем на тесную связь ферро- и антиферромагнетизма и, в частности, на возможность возникновения ферромагнетизма при неполнотой компенсированном антиферромагнетизме, что имеет место в ферритах. Ферриты представляют собой двойные окислы металлов состава $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, где $\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cu}^+, \text{Ni}^+, \text{Co}^+, \text{Fe}^+$; Mn^+ — двухвалентный металл, и имеют

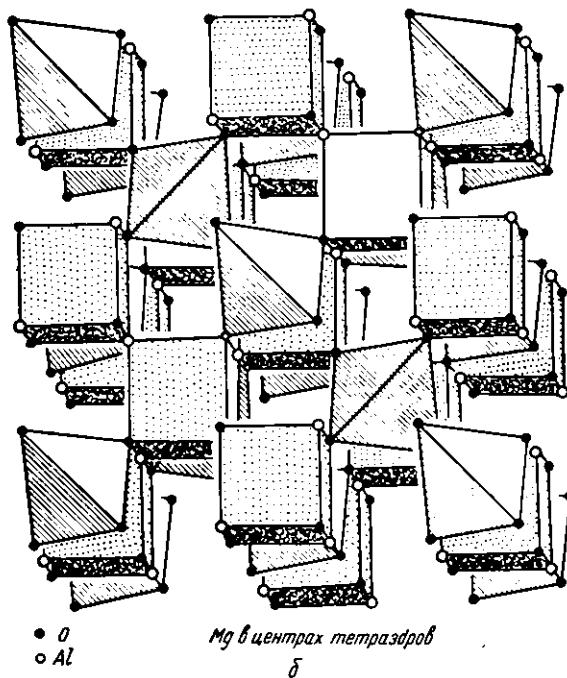
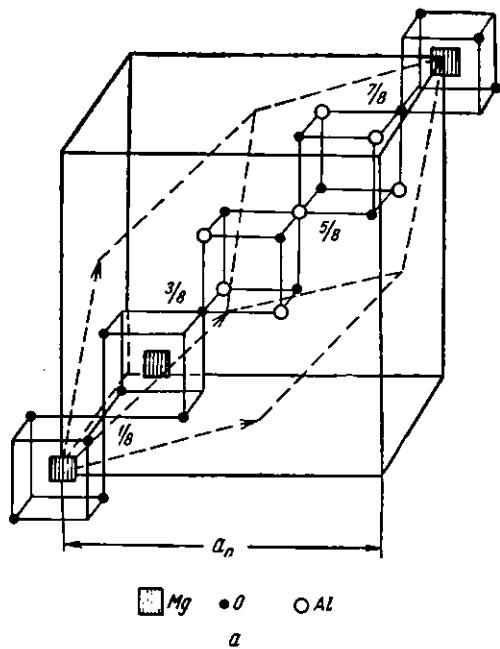


Рис. 189. Структура типа шпинели MgAl_2O_4 : *а* — выделены атомы в примитивном ромбоэдре; *б* — в полиэдрическом изображении

кубическую структуру типа шпинели $MgAl_2O_4$ (рис. 189), относящуюся к пространственной группе O_h — $Fd\bar{3}m$. В элементарной ячейке содержится 8 формульных единиц, то есть 32 атома кислорода, 8 атомов типа M и 16 атомов трехвалентного железа. Атомы кислорода занимают позиции 32 e и образуют кубическую плотную упаковку. В октаэдрических (8 b) и тетраэдрических (16 c) пустотах этой упаковки располагаются катионы.

Структурные исследования установили, что вообще осуществляются два типа размещений, соответствующих структурам нормальной и обращенной шпинели:

тип структуры шпинели	$8b$	$16c$
нормальная	$8M$	$16Fe^{''''}$
обращенная	$8Fe^{''''}$	$8M + 8Fe^{''''}$

В обращенной шпинели половина атомов железа занимает октаэдрические позиции 8 b , а тетраэдрические позиции заняты как атомами железа, так и атомами двухвалентного металла. Обращенную структуру имеет значительное число ферритов (марганцевый, железный, кобальтовый, никелевый). Нормальную структуру имеют цинковый и кадмневый феррит. Катионы, обладающие некомпенсированным магнитным моментом, располагаются в октаэдрических и тетраэдрических позициях в антипараллельной ориентации, как показывает следующая схема:



В результате магнитные моменты трехвалентных ионов железа гасят друг друга, и если двухвалентный ион M обладает собственным магнитным моментом, то возникает некомпенсированный спонтанный магнитный момент феррита, подобный спонтанному намагничению ферромагнетика.

Изложенная теория ферромагнетизма ферритов была предложена Нейлем (1948) и удовлетворительно объясняет их свойства. Из электронных конфигураций ионов следует, что двухвалентные ионы металлов имеют следующие собственные магнитные моменты:

ион	$Mn^{''''}$	$Fe^{''''}$	$Co^{''''}$	$Ni^{''''}$	$Cu^{''''}$	$Zn^{''''}$
$\mu_0 M_B$	5	4	3	2	1	0

Магнитный момент трехвалентного иона железа $\mu_0 = 5M_B$, а моменты двухвалентных ионов магния и кадмия, так же как и цинка, равны нулю. В табл. 62 показаны вычисленные по указанной схеме суммарные спиновые моменты. Эти моменты достаточно хорошо согласуются с полученными эмпирическим путем.

Магнитные моменты ферритов

Таблица 62

Феррит	Ориентация спиновых моментов	Сумма моментов	Опыт
8b 16c	$8f \ 16c$		
$Fe^{''''} (Mn^{''''} Fe^{''''})$	$\vec{5} \ (\vec{5} \ \vec{5})$	5	5,0
$Fe^{''''} (Fe^{''''} Fe^{''''})$	$\vec{5} \ (\vec{4} \ \vec{5})$	4	4,2
$Fe^{''''} (Co^{''''} Fe^{''''})$	$\vec{5} \ (\vec{3} \ \vec{5})$	3	3,3
$Fe^{''''} (Ni^{''''} Fe^{''''})$	$\vec{5} \ (\vec{2} \ \vec{5})$	2	2,3
$Zn^{''''} (Fe^{''''} Fe^{''''})$	$0 \ (\vec{5} \ \vec{5})$	0	0
$Cd^{''''} (Fe^{''''} Fe^{''''})$	$0 \ (5 \ 5)$	0	0

ГЛАВА XI

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВАХ

§ 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Общие условия равновесия

Рассмотрим систему, состоящую из смеси атомов разного сорта. Для простоты возьмем бинарную систему из атомов А и В. В твердом состоянии возможны различные случаи фазового равновесия. Система может быть гомогенна (однофазна) и представлять собой твердый раствор (А, В) или химическое соединение A_nB_m . Система может быть гетерогенна и состоять из смеси различных фаз, например при отсутствии растворимости из смеси кристаллов чистых компонентов А + В, или из смеси кристаллов ограниченных твердых растворов и т. п.

Фазовое состояние системы имеет большое значение. Его можно определить опытным путем или получить из общих термодинамических и статистических соображений, если известны химический состав, задаваемый концентрацией c , термодинамические параметры (температура T , давление p , объем v , а в случае необходимости и другие параметры, например поверхностная энергия и т. д.), а также основные термодинамические функции вещества: внутренняя энергия E , энтропия S .

Равновесие механической системы определяется минимумом потенциальной энергии $U = \min$, а тепловое равновесие — равенством температуры всех тел, находящихся в тепловом контакте $T = \text{const}$. Химическое равновесие определяется неизменностью концентраций всех фаз, участвующих в химической реакции $c_i = \text{const}$. Любые изменения в системе: механические, физические или химические, проявляющиеся в изменении со временем давления, объема, температуры или концентрации, указывают на отсутствие равновесия. Общим условием равновесия является отсутствие таких изменений.

Внутренняя энергия и энтропия

Внутренняя энергия системы E представляет собой сумму потенциальной U и кинетической K энергий частиц системы

$$E = U + K = E(p, v, T). \quad (\text{XI},1)$$

Энергия E является функцией состояния системы, определяемого термодинамическими параметрами p, v, T . Эти параметры связаны друг с другом уравнением состояния

$$f(p, v, T) = 0$$

и, следовательно, в уравнении (1) независимы только два параметра. Изменение внутренней энергии системы можно осуществить изменением ее тем-

пературы. При этой системе будет передано или взято от нее некоторое количество тепла δQ . Изменение температуры приведет к изменению одного или двух других термодинамических параметров p и v . При изменении объема на δv система совершил работу расширения $\delta A = p\delta v$. На основании закона сохранения энергии

$$\delta Q = dE + \delta A.$$

Изменение внутренней энергии зависит только от начального и конечного состояний системы. Это значит, что dE представляет собой полный дифференциал, тогда как произведенная системой работа δA и полученное или отданное ею количество тепла δQ не являются полными дифференциалами.

Другой важной термодинамической функцией является энтропия S , изменение которой определяется соотношением $dS = \delta Q/T$, также представляющим собой полный дифференциал. Энтропия с точностью до аддитивной постоянной является однозначной функцией состояния. Значение этой постоянной определяется теоремой Нернста, согласно которой при абсолютном нуле температуры, если система находится в равновесии, ее энтропия равна нулю $S = 0$.

Свободная энергия конденсированных систем

Состояние равновесия термодинамической системы определяется минимумом свободной энергии. По Гиббсу, свободная энергия имеет вид

$$G = E + Pv - TS. \quad (\text{XI},2)$$

Изменение свободной энергии при изотермическом и изобарическом процессах $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$ выражается формулой $dG = dE + p\delta v - TdS$. Для твердых и жидкых тел изменения объема при изобарических процессах обычно малы (например, при плавлении объем кристалла изменяется приблизительно на 2–3%). Поэтому для конденсированных систем можно пользоваться выражением свободной энергии в форме, предложенной Гельмгольцем:

$$F = E - TS. \quad (\text{XI},2a)$$

По измерениям теплоемкости и теплосодержания системы можно определить температурную зависимость энтропии, внутренней и свободной энергии. На рис. 190 приведены кривые E , S и F для моля ртути, полученные на основе калориметрических измерений. Скачок внутренней энергии и энтропии при $T_{\text{пл}} = 230^{\circ}\text{K}$ обусловлен плавлением ртути, сопровождающимся поглощением скрытой теплоты плавления. Кривая свободной энергии с повышением температуры убывает за счет возрастания энтропийного члена. Эта кривая

Рис. 190. Кривые внутренней энергии, энтропии и свободной энергии для ртути

при $T = T_{\text{пл}}$ испытывает излом, так как она состоит из двух ветвей, относящихся соответственно к твердому и жидкому состояниям и пересекающихся в точке с абсциссой $T_{\text{пл}}$.

Термодинамика определяет состояние системы с помощью усредненных термодинамических параметров. Статистическая физика позволяет дать им

статистическую трактовку на основе рассмотрения положений и скоростей частиц системы для различных моментов времени. Данное термодинамическое состояние можно осуществить громадным числом динамических состояний или комплексом. Число комплексов определяет вероятность w данного состояния. Из всех возможных состояний в статистической системе при данных условиях осуществляется состояние наиболее вероятное, которому отвечает наибольшее число комплексов. В изолированной системе возможны изменения от менее вероятных к более вероятным состояниям. Равновесию системы отвечает состояние с максимумом вероятности. Таков путь статистического нахождения состояний равновесия. Энтропия связана с вероятностью формулой Больцмана $S = k \ln w$, из которой следует, что возрастание энтропии обусловлено возрастанием вероятности.

§ 2. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ НЕУПОРЯДОЧЕННОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА

Энтропия смешения (неупорядоченности)

Рассмотрим кристалл, состоящий из атомов А и В в количествах N_A и N_B . Общее число атомов $N = N_A + N_B$. В неупорядоченном твердом растворе атомы А и В занимают любые узлы кристаллической структуры статистическим образом.

Сравним два состояния системы при одинаковой температуре: неупорядоченный твердый раствор и смесь кристаллов чистых компонентов. Энтропия твердого раствора больше энтропии смеси кристаллов, так как имеется большее число способов размещения атомов в первом случае. Соответствующий избыток энтропии называется энтропией смешения, или энтропией неупорядоченности.

Число способов размещений N атомов по N узлам структуры твердого раствора $w_1 = N!$ Число способов размещений атомов в каждом из кристаллов А и В будет соответственно $N_A!$ и $N_B!$ Полное число способов распределения в системе, состоящей из смеси обоих кристаллов, $w_2 = N_A! N_B!$ Энтропия смешения

$$S_{cm} = S_1 - S_2 = k \ln w_1 - k \ln w_2 = k \ln \frac{N!}{N_A! N_B!}.$$

Пользуясь формулой Стирлинга $\ln N! = N \ln N - N$, справедливой с большой степенью точности уже при $N \sim 10$, находим

$$S_{cm} = -k \{N_A \ln N_A + N_B \ln N_B - (N_A + N_B) \ln (N_A + N_B)\} = \\ = -k [N_A \ln c + N_B \ln (1 - c)],$$

где $c = \frac{N_A}{N}$ — концентрация компонента А.

Отсюда

$$S_{cm} = -kN[c \ln c + (1 - c) \ln (1 - c)]. \quad (XI,3)$$

На рис. 191 показан график кривой S_{cm} . Эта кривая симметрична относительно ординаты $c = 0,5$. При $c = 0$ и $c = 1$ кривая круто возрастает. Такой

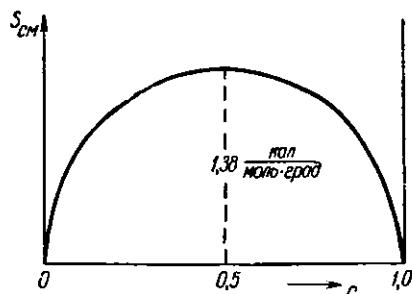


Рис. 191. Зависимость энтропии от концентрации твердого раствора

формой кривой объясняются трудности получения чистых веществ и освобождения от малых концентраций примесей. При введении небольших загрязнений свободная энергия уменьшается за счет второго энтропийного члена $dF = dE - TdS$. Максимальное значение энтропии смешения при $c = 0,5$, отнесенное к одному молю $S_{\max} = R \ln 2 = 1,38 \frac{\text{кал}}{\text{мол} \cdot \text{град}}$, сравнимо со значениями энтропии твердых тел.

Внутренняя энергия твердого раствора и энергия смешения

Внутренняя энергия тела при температуре T $E = U + \int_0^T c_p dT$, где

c_p — теплоемкость, а U — внутренняя энергия при $T = 0^\circ\text{K}$. Внутренняя энергия твердого раствора U представляет собой потенциальную энергию образующих его атомов. Для упрощения расчетов будем учитывать только взаимодействие ближайших соседей и примем, что энергии взаимодействия соответствующих пар атомов u_{AA} , u_{BB} , и u_{AB} постоянны и не зависят от типа и расположения соседних атомов. В таком случае потенциальная энергия бинарного твердого раствора равна

$$U = n_{AA}u_{AA} + n_{BB}u_{BB} + n_{AB}u_{AB}, \quad (\text{XI.4})$$

где n_{AA} , n_{BB} , и n_{AB} — числа различных пар атомов.

При неупорядоченном распределении атомов вероятности нахождения атомов А или В в узлах структуры пропорциональны их концентрациям. У произвольно взятого атома будет zc соседей А и $z(1-c)$ соседей В, где z — координационное число. Так как $N_A = Nc$ и $N_B = N(1-c)$, то числа различных пар атомов в кристалле определяются формулами

$$n_{AA} = \frac{1}{2} Nz c^2; \quad n_{BB} = \frac{1}{2} Nz (1-c)^2; \quad n_{AB} = Nz c (1-c). \quad (\text{XI.5})$$

При подсчете однородных пар n_{AA} и n_{BB} каждая пара подсчитывается дважды, поэтому в первые две формулы входит коэффициент $\frac{1}{2}$.

Внутреннюю энергию неупорядоченного твердого раствора находим, подставляя в (4) выражения (5),

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{2} Nz c^2 u_{AA} + \frac{1}{2} Nz (1-c)^2 u_{BB} + Nz c (1-c) u_{AB} = \\ &= \frac{1}{2} Nz [cu_{AA} - c(1-c)u_{AA} + (1-c)u_{BB} - c(1-c)u_{BB} + 2c(1-c)u_{AB}]. \end{aligned}$$

Отсюда получим

$$U = \frac{1}{2} Nz [cu_{AA} + (1-c)u_{BB} + 2c(1-c)U_{\text{см}}], \quad (\text{XI.6})$$

где $U_{\text{см}}$ — энергия смешения, равная

$$U_{\text{см}} = u_{AB} - \frac{1}{2} (u_{AA} + u_{BB}). \quad (\text{XI.7})$$

Первые два члена в формуле (6) выражают энергию сплава, состоящего из смеси кристаллов чистых компонентов (при условии равенства координационных чисел в кристаллических структурах компонентов). Эти члены дают линейную зависимость энергии от концентрации. Последний член дает параболическую зависимость от концентрации. Будет ли энергия твердого раствора больше или меньше энергии смеси кристаллов компонентов, зависит

от знака последнего члена, определяемого знаком энергии смешения. Если взаимодействие разнородных атомов велико и больше взаимодействия однородных атомов, то $u_{AB} < \frac{1}{2}(u_{AA} + u_{BB})$ и $U_{cm} < 0$. Это случай, благоприятный для образования твердого раствора или химического соединения. Если взаимодействие разнородных атомов меньше взаимодействия однородных атомов, то

$$u_{AB} > \frac{1}{2}(u_{AA} + u_{BB}) \text{ и } U_{cm} > 0.$$

Это случай, благоприятный для образования гетерогенной смеси кристаллов.

Свободная энергия твердого раствора

Энтропия неупорядоченного твердого раствора

$$S = \int_0^T \frac{c_p dT}{T} - R [c \ln c + (1 - c) \ln (1 - c)]. \quad (\text{XI},8)$$

Здесь первый член выражает вибрационную часть энтропии, обусловленную хаотичностью теплового движения, и связан с нагреванием тела, а второй

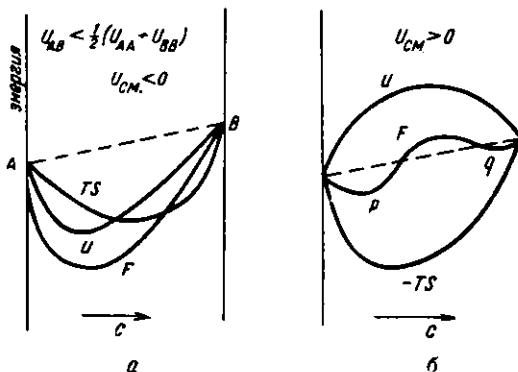


Рис. 192. Концентрационная зависимость внутренней энергии, энтропии и свободной энергии твердого раствора

член — часть энтропии, обусловленную конфигурационной хаотичностью, и представляет собой энтропию смешения.

Для компонентов с близкими физико-химическими свойствами (это условие необходимо для образования широкой области растворимости) теплоемкость сплава c_p мало зависит от концентрации. Поэтому в выражении свободной энергии твердого раствора часть членов зависит только от температуры, а другая часть членов — только от концентрации:

$$F(c, T) = K(T) + U(c) + RT [c \ln c + (1 - c) \ln (1 - c)], \quad (\text{XI},9)$$

где

$$K(T) = \int_0^T c_p dT - T \int_0^T \frac{c_p dT}{T}.$$

На рис. 192 графически показано изменение внутренней энергии U , энтропии TS и свободной энергии F твердого раствора в зависимости от концентрации для следующих случаев значения энергии смешения: а) $U_{cm} < 0$

и б) $U_{\text{св}} > 0$. Случаю а) отвечает U-образная форма кривой свободной энергии с одним минимумом. Такая же форма кривой F получается и при $U_{\text{св}} = 0$. Случаю б) отвечает W-образная форма кривой F с двумя минимумами p и q .

§ 3. РАВНОВЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ СПЛАВА

Система с U-образной кривой свободной энергии

Рассмотрим систему, для которой кривая свободной энергии имеет U-образную форму (рис. 193). Найдем значения свободной энергии для разных предполагаемых фазовых состояний сплава концентрации c . Если бы

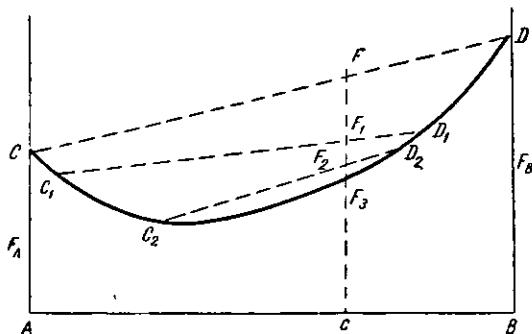


Рис. 193. Равновесное состояние сплава при U-образной форме кривой свободной энергии

система представляла смесь кристаллов чистых компонентов, то свободная энергия сплавов изменялась бы с концентрацией аддитивно (прямая CD) и для сплава концентрации c определялась точкой F . Образование твердых растворов приводит к понижению свободной энергии (точки F_1, F_2, \dots , получаемые при сечении линиями C_1D_1, C_2D_2, \dots). Наименьшее возможное значение свободной энергии в этом случае (точка F_3) отвечает пе-

Система с W-образной формой кривой свободной энергии

Рассмотрим теперь систему, для которой кривая свободной энергии имеет W-образную форму (рис. 194). Возьмем сплав с концентрацией, лежащей в области промежуточного максимума. При сохранении состояния твердого раствора значение свободной энергии определяется точкой F .

При распаде на два ограниченных твердых раствора $\alpha + \beta$, концентрации которых определяются точками C_1 и D_1 , свободная энергия гетерогенной смеси определяется точкой F_1 , получаемой при пересечении прямой C_1D_1 с вертикалью CF . Распад твердого раствора на две фазы в этом случае сопровождается понижением свободной энергии. Следовательно, гетерогенное состояние сплава отвечает равновесию, тогда как гомогенное состояние неравновесно.

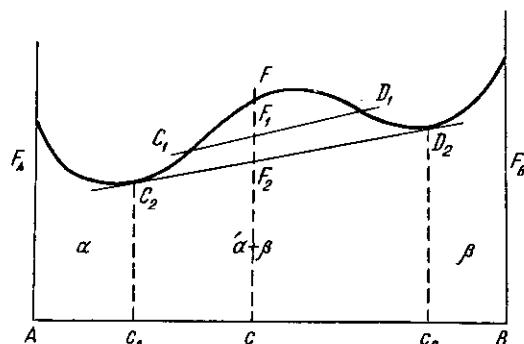


Рис. 194. Равновесное состояние сплава при W-образной форме кривой свободной энергии

Наименьшее значение свободной энергии при распаде на две фазы отвечает точке F_2 , получаемой при пересечении вертикали с общей касательной C_2D_2 к двум минимумам кривой свободной энергии. Предельные концентрации твердых растворов α и β c_A и c_B определяются перпендикулярами, опущенными из точек касания C_2 и D_2 . В области Ac_A устойчив твердый раствор α , в области $c_B B$ — твердый раствор β . Область $c_A c_B$ отвечает двухфазному состоянию сплава, состоящему из смеси кристаллов твердых растворов $\alpha + \beta$ предельных концентраций. Количество фаз α и β определяется правилом рычага

$$\alpha = \frac{c_B - c}{c_B - c_A}; \quad \beta = \frac{c - c_A}{c_B - c_A}.$$

Система с промежуточными фазами

Если в рассматриваемой области концентраций, помимо твердых растворов на основе чистых компонентов, возможно образование промежуточных фаз, то на фазовой диаграмме следует принять во внимание низко лежащие ветви кривых свободных энергий этих фаз (рис. 195). Проводя общие касательные к кривым свободных энергий, находим положение однородных и двухфазных областей, и в частности положения областей промежуточных фаз. Ширина области растворимости определяется формой и взаимным расположением ветвей кривых свободных энергий. Заостренной и опущенной ветви кривой соответствует узкая область растворимости (фаза γ). Рис. 195. Кривые свободной энергии для системы с промежуточными фазами

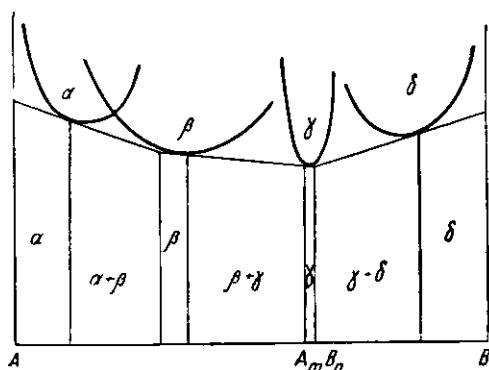


Рис. 195. Кривые свободной энергии для системы с промежуточными фазами

Температурная зависимость фазовых границ

Для получения диаграммы состояния какого-либо сплава следует рассмотреть кривые свободной энергии при разных температурах. С понижением температуры кривые свободной энергии поднимаются над осью абсцисс и форма их несколько изменяется. Изменение формы кривых и скорость их смещения для разных фаз различны (рис. 196, а). Струя общие касательные при разных температурах T_1, T_2, \dots , найдем положение границ фаз при этих температурах (рис. 196, б). Взяв достаточное число температурных разрезов, по точкам можно построить полную диаграмму состояния.

§ 4. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РАСТВОРИМОСТИ

Качественное рассмотрение

В твердых растворах, как и в жидких, растворимость обычно увеличивается с повышением температуры. Такая зависимость растворимости в обоих случаях имеет общую причину. Рассмотрим равновесную систему, которая при низких температурах представляет собой смесь двух фаз. Это будет в том случае, если внутренняя энергия смеси меньше, чем у однород-

ного раствора (случай рис. 192, б). При низкой температуре свободная энергия $F = E - TS$ приближенно равна внутренней энергии. С повышением температуры существенный вклад в свободную энергию вносит энтропийный член. Этот член возрастает с увеличением температуры и уменьшает свободную энергию. Так как энтропия твердого раствора больше энтропии смеси чистых компонентов, то повышение температуры должно сопровождаться повышением растворимости. В простых системах, в которых не образуются промежуточные фазы, растворимость всегда увеличивается с повышением температуры.

Это наблюдается, например, в системах с неограниченной растворимостью при высоких температурах (Au—Ni, Au—Pt), а также в системах с ограниченной растворимостью (Cu — Ag, Pb—Sn и др.).

В системах, в которых образуются промежуточные фазы, положение может быть существенно иным и области растворимости отдельных фаз могут убывать с ростом температуры. Хорошо известным примером для таких систем является кривая растворимости цинка в меди (α -фаза латуни). Качественное объяснение такого хода растворимости дано на рис. 196. На рис. 196, а показаны кривые свободных энергий первичного твердого раствора a и промежуточной фазы β . Если β -фаза представляет собой неупорядоченный твердый раствор, то ее энтропия смешения больше, чем у твердого раствора α ,

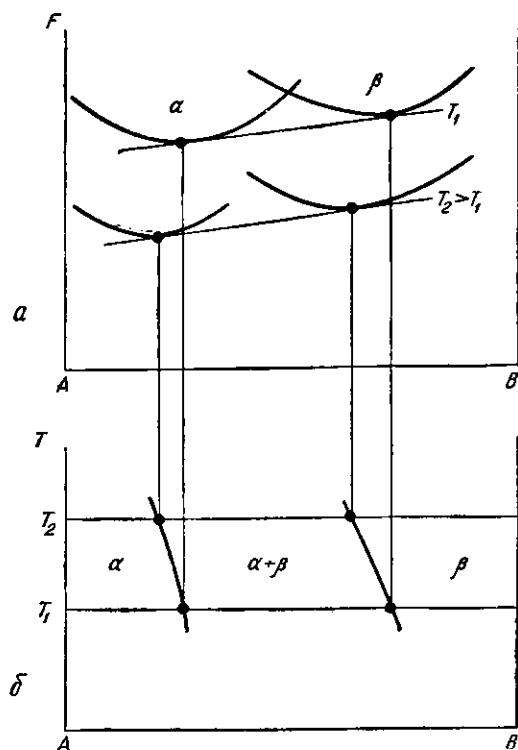


Рис. 196. Температурная зависимость растворимости

имеющего меньшую концентрацию. Поэтому с повышением температуры кривая свободной энергии β -фазы опускается быстрее, чем α -фазы. Наклон общей касательной с повышением температуры возрастет и это приведет к смещению точек касания влево, то есть в область меньших концентраций. В результате кривые растворимости для обеих фаз будут иметь вид, показанный на рис. 196, б. Область растворимости α -фазы с температурой уменьшается, тогда как область растворимости β -фазы, в соответствии с общим правилом, увеличивается.

Уравнение кривой растворимости

Из выражения свободной энергии сплава можно получить уравнение кривой растворимости. Полагая для упрощения расчетов $u_{AA} = u_{BB}$ и принимая во внимание только члены, зависящие от концентрации, из формулы (9) находим

$$f = \frac{F}{N} = \text{const} + zU_{\text{см}} \{c(1-c) + p[c \ln c + (1-c) \ln(1-c)]\}, \quad (\text{XI},10)$$

где f — свободная энергия, отнесенная к одному атому, а $p = \frac{kT}{zU_{\text{см}}}$ — переменный параметр. На рис. 197 показаны кривые f для разных значений p . При низкой температуре ($p = 0$) система распадается на смесь двух компонентов. С повышением температуры ($p > 0$) кривая приобретает W-образную форму и положения точек касания, определяемые общими касательными к каждой кривой, постепенно сближаются. Это указывает на возрастание растворимости в обоих компонентах с повышением температуры (рис. 198). При $p = 0,5$ оба минимума сливаются, и имеется только одна

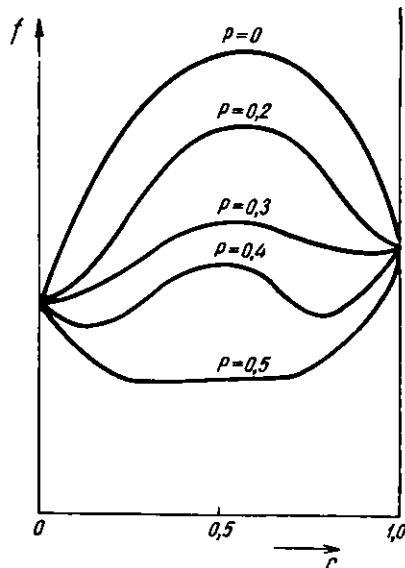


Рис. 197. Кривые свободной энергии для разных значений p

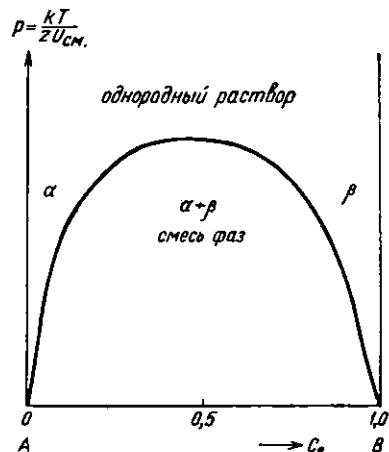


Рис. 198. Кривая растворимости в бинарной системе

точка касания. Этому соответствует слияние обеих ветвей кривых растворимости в общую куполообразную кривую. Выше этой кривой имеется непрерывная растворимость. Ниже кривой происходит распад твердого раствора или расслоение жидкого раствора на две фазы.

Из условия $\frac{df}{dc} = 0$ находим уравнение кривой растворимости

$$1 - 2c + p [\ln c - \ln (1 - c)] = 0,$$

отсюда получаем

$$\frac{c}{1 - c} = e^{-\frac{zU_{\text{см}}(1-2c)}{kT}}. \quad (\text{XI},11)$$

При малых концентрациях это дает экспоненциальную форму кривой растворимости

$$c \approx e^{-\frac{zU_{\text{см}}}{kT}},$$

что в ряде случаев хорошо согласуется с опытом.

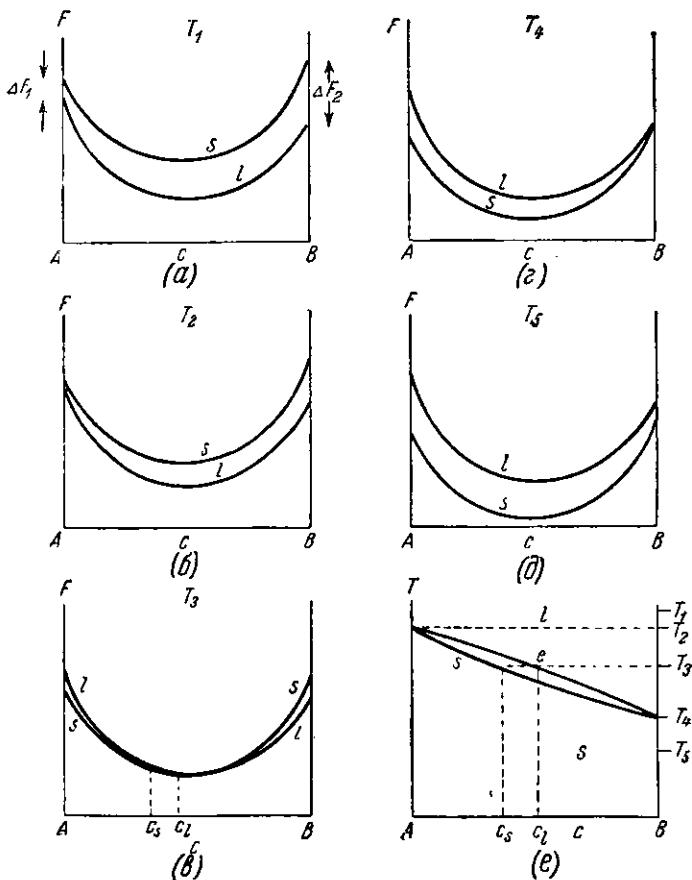


Рис. 199. Построение (а—д) диаграммы состояния твердого раствора в форме линзы (е)

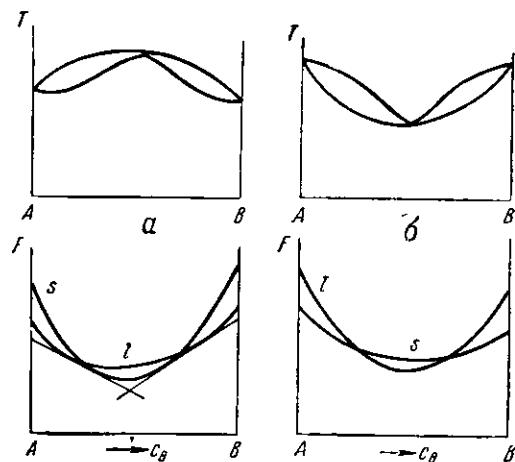


Рис. 200. К построению диаграмм состояния твердого раствора с максимумом и минимумом температуры плавления

§ 5. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

Дадим термодинамическое истолкование основным типам диаграмм состояния бинарных сплавов. Для жидкого состояния примем полную растворимость компонентов, то есть U-образную форму кривой свободной энергии l для жидкой фазы.

Непрерывный ряд твердых растворов

В этом случае атомы обоих компонентов имеют близкие радиусы, сходные электронные конфигурации и одинаковые кристаллические структуры. Энергия смешения близка к нулю. Кривая свободной энергии твердой фазы s также будет иметь U-образную форму. При высокой температуре T_1 кривая l лежит ниже кривой s (рис. 199, a), так как энтропия расплава больше энтропии твердого раствора $S_l > S_s$. С понижением температуры кривая l поднимается быстрее кривой s , и при некоторой температуре T_2 кривые соприкоснутся. Этот момент соответствует началу кристаллизации более тугоплавкого компонента A (рис. 199, b). При более низкой температуре T_3 кривые s и l пересекутся (рис. 199, c). В соответствии с общим правилом, проводя общую касательную, определяем концентрации c_s и c_l твердого и жидкого растворов, находящихся в равновесии при рассматриваемой температуре. При температуре T_4 кривая l поднимается настолько, что окажется в положении последнего соприкосновения с кривой s (рис. 199, d). Это соответствует концу кристаллизации наиболее легкоплавкого компонента B . При еще более низких температурах кривая l целиком лежит выше кривой s , что соответствует равновесию твердой фазы. Перенося точки соприкосновения и точки касания общих касательных на диаграмму (T, c) (рис. 199, e), получим диаграмму состояния сплава. Эта диаграмма образована двумя линиями фазовых равновесий: линией ликвидус и линией солидус. Фазовые линии делят всю диаграмму на три части: область жидких растворов, область твердых растворов и гетерогенную область, состоящую из смеси кристаллов и жидкости. Эта область имеет вид линзы или сигары. Подобные диаграммы состояния наблюдаются в сплавах $\text{Ag}-\text{Au}$, $\text{Cu}-\text{Ni}$, $\text{Au}-\text{Pt}$.

Однако в большинстве систем, образующих непрерывные ряды твердых растворов, на кривых плавкости наблюдаются промежуточные максимумы или минимумы (рис. 200). Диаграмма с промежуточным максимумом образуется в том случае, если кривая s имеет большую кривизну, чем кривая l , и первое соприкосновение обеих кривых происходит в промежуточной области концентраций (рис. 200, a). Если кривая s имеет меньшую кривизну, чем кривая l , то соприкосновение кривых заканчивается в промежуточной области и возникает диаграмма с промежуточным минимумом температуры плавления (рис. 200, b)

Эвтектика

Пусть кривая s имеет два промежуточных минимума. Это возможно, во-первых, для бинарных систем, компоненты которых могли бы образовывать непрерывные ряды твердых растворов. В этом случае кривая s является непрерывной W-образной кривой (рис. 201, a). Во-вторых, для бинарных систем, компоненты которых имеют различные кристаллические структуры и не могут образовывать непрерывных твердых растворов. Кривая свободной энергии системы в этом случае состоит из двух ветвей, отвечающих кривым свободной энергии двух различных твердых растворов α и β на основе компонентов A и B (рис. 202, a). Оба эти случая рассматриваем

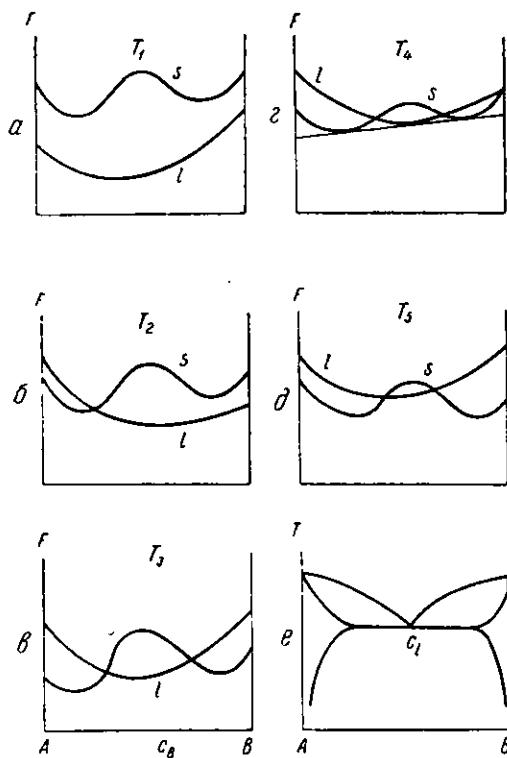


Рис. 201. Получение диаграммы состояния типа эвтектики

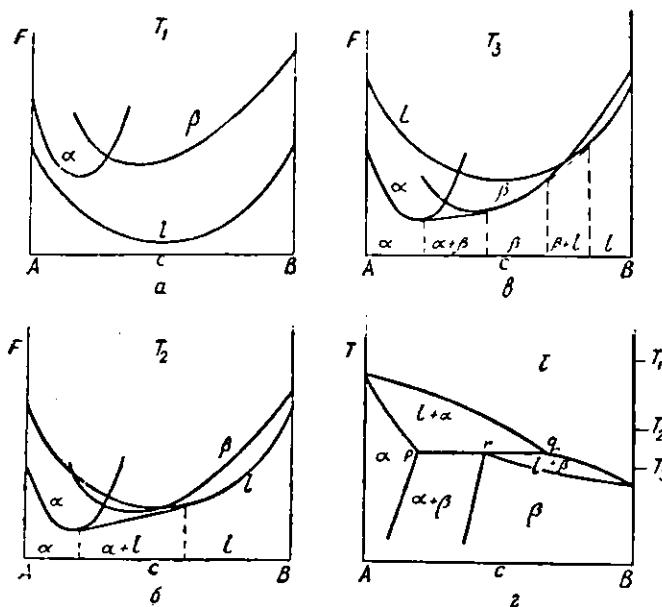


Рис. 202. Получение диаграммы состояния типа перитектики

совместно, так как им соответствуют одинаковые типы диаграмм состояния. На рис. 201, *a*—*d* показаны взаимные положения кривых *s* и *l* при разных температурах. При температуре T_4 общая касательная к минимумам кривой *s* одновременно касается и кривой *l*, так что имеет место тройное касание. Эта температура является эвтектической. При эвтектической температуре в равновесии находятся три фазы: жидкий раствор эвтектической концентрации *c_t* и два ограниченных твердых раствора с предельными концентрациями. Диаграмма состояния сплава (рис. 201, *e*) является диаграммой эвтектики. Примером эвтектического сплава, компоненты которого могли бы образовать непрерывный ряд твердых растворов, является система Cu—Ag. Примерами эвтектических сплавов из разнородных компонентов (эти случаи более многочисленны) являются сплавы Cr—Ni, Al—Si, Pb—Sn, Pb—Sb и др.

Перитектика

Если температуры плавления обоих компонентов сильно отличаются друг от друга, то диаграмма состояния сплава будет иметь несколько иной вид. На рис. 202, *a* показано взаимное положение кривых *s* и *l* при высоких температурах. Разности свободных энергий *s*—*l* ΔF_A и ΔF_B для обоих компонентов в этом случае значительно отличаются друг от друга. Поэтому при тройном касании точка равновесной концентрации жидкого сплава *c_t* лежит за пределами области равновесия твердых фаз. Это приводит к диаграмме состояния типа перитектики (рис. 202, *e*). Подобный тип диаграммы состояния наблюдается в сплавах Ag—Pt, Cd—Hg.

Система с промежуточной фазой

Кривые свободной энергии при разных температурах для сплава с одной промежуточной фазой β представлены на рис. 203, *a*—*d*. На рис. 203, *e* показана соответствующая этому случаю диаграмма состояния. Промежуточная фаза β обладает максимумом температуры плавления и кристаллизуется из расплава. Диаграмма состояния содержит две эвтектики. Если одна из фаз, *a* или *γ*, имеет низкую точку плавления, то на диаграмме состояния будет иметься эвтектика и перитектика (рис. 204). Другой тип диаграммы состояния соответствует образованию промежуточной фазы β по перитектической реакции (рис. 205, *e*). Возникновение этой диаграммы показано с помощью кривых свободных энергий на рис. 205, *a*—*d*. Образование соединений путем перитектических реакций имеет место во многих сплавах Bi—Ni, Na—K и др.

Сложные диаграммы состояния

Рассмотренные простые типы диаграмм состояния позволяют понять на основе изложенных термодинамических принципов возникновение более сложных диаграмм состояния. Усложнение диаграмм состояния связано с двумя обстоятельствами: появлением в системе нескольких промежуточных фаз и фазовыми превращениями в твердом состоянии. Известно большое число систем, в которых имеется по нескольку промежуточных фаз. Таковы, в частности, сплавы ряда переходных металлов и тяжелых одновалентных металлов с металлами подгрупп В. В этих сплавах образуются электронные соединения. Типичным примером подобной системы может служить система медь—цинк (латунь).

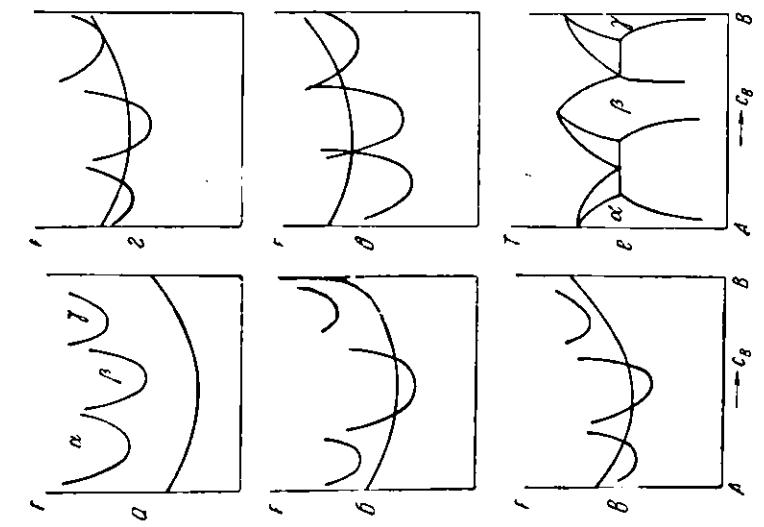


Рис. 203. Получение диаграммы состояния с промежуточной фазой и двумя эвтектиками

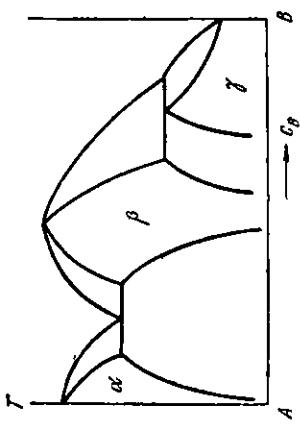


Рис. 204. Диаграмма состояния с промежуточной фазой, эвтектикой и перитектикой

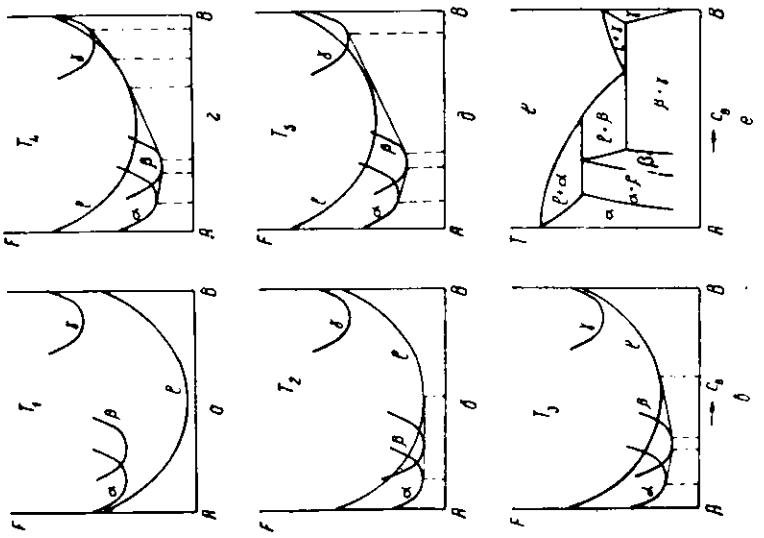


Рис. 205. Получение диаграммы состояния перитектиками

§ 6. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Превращения в твердом состоянии

Неустойчивость фаз при определенных термодинамических условиях приводит к фазовым превращениям. Неустойчивость фаз в твердом состоянии приводит к возникновению фазовых границ, аналогичных границам, наблюдаемым при превращениях, совершающихся при переходе из жидкого в твердое состояние. Термодинамические законы равновесия, обусловливающие характер фазовых линий, не зависят от агрегатного состояния. Линии соответствующих фазовых превращений, называемые эвтектоидными и перитектоидными, аналогичны эвтектическим и перитектическим линиям, наблюдаемым при переходе из жидкого в твердое состояние. Одним из известных примеров эвтектоидного превращения является переход аустенита в системе Fe—C. Понижение растворимости с температурой в твердом сос-

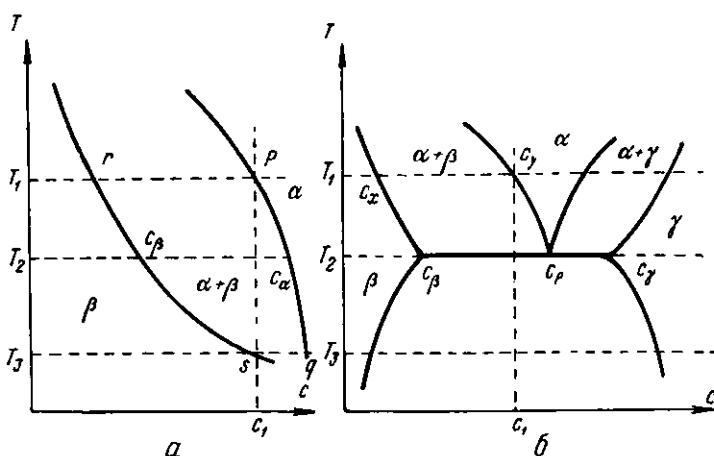


Рис. 206. Фазовые границы для случая *а* — распада твердого раствора;
б — эвтектоидного распада

тояний приводит к распаду твердого раствора и выделению кристаллов новой фазы аналогично выделению кристаллов из пересыщенного жидкого раствора.

В твердом состоянии возможны также переходы из неупорядоченного в упорядоченное состояние, наблюдавшиеся в ряде твердых растворов замещения при рациональных составах (например, превращения в сплавах CuAu, Cu₃Au, в β-латуни и т. д.). Эти переходы свойственны только твердому состоянию. Физико-химические свойства разных фаз различны. Знание фазового состояния и состава сплава имеет решающее значение при практическом использовании сплавов. Рассмотрим случай, когда при изменении температуры пересекаются фазовые границы и фазовый состав сплава должен измениться. При переходе из однофазной области в двухфазную возможны два основных случая: а) фазовые линии наклонны к оси абсцисс (рис. 206, *a*); и б) фазовая линия горизонтальна (рис. 206, *б*), как это имеет место для эвтектик и перитектик.

Распад пересыщенного раствора

Возьмем сплав состава *c*₁ (рис. 206, *a*). При температуре выше *T*₁ сплав находится в однофазной области *α*. При охлаждении ниже этой температуры сплав переходит в двухфазную область (*α* + *β*). Наконец, при температурах

ниже T_3 сплав попадает в однофазную область β . В двухфазной области при температуре T_2 сплав состоит из смеси кристаллов.

Количество фаз определяется правилом рычага $\frac{\alpha}{\beta} = \frac{c - c_3}{c_2 - c}$ и непрерывно меняется при охлаждении так, что количество кристаллов α -фазы убывает, а β -фазы — возрастает.

Составы фаз также меняются с температурой. Состав α -фазы определяется линией rq , а β -фазы — линией rs . Вначале образуются кристаллы с концентрацией, значительно меньшей чем c_1 , а к концу фазового превращения — с концентрацией, большей чем c_1 . Достижение равновесной концентрации связано с перераспределением атомов компонентов и, возможно, путем диффузии. В действительности условия равновесия редко достигаются и поэтому образуются неоднородные по составу кристаллы со средней концентрацией c . Кристаллы приобретают зонарное строение. Во внутренних областях кристаллов, образовавшихся раньше, концентрация имеет меньшее значение, чем в наружных зонах.

Эвтектическое превращение

На рис. 206, б изображена горизонтальная линия фазового превращения. При $T_1 > T_3$ это будет случай эвтектического (или эвтектоидного) превращения, а при $T_3 > T_1$ — перитектического (или перитектоидного) превращения. Вначале, при переходе в двухфазную область $(\alpha + \beta)$, из фазы α образуются первичные кристаллы β . Фазовое превращение происходит так, как было описано выше. Количество фаз определяются отношением $\frac{\beta}{\alpha} = \frac{c_y - c}{c - c_x}$. При температуре T_2 доля кристаллов β равна $\frac{c_1 - c}{c_1 - c_3}$, а доля кристаллов α будет $\frac{c - c_3}{c_1 - c_3}$. Ниже температуры превращения T_2 α -фаза становится неустойчивой и распадается на фазы $\beta + \gamma$. При этом образуются вторичные кристаллы β . Вблизи температуры превращения общие количества фаз определяются отношением $\frac{\beta}{\gamma} = \frac{c_1 - c}{c - c_3}$. Первичные и вторичные кристаллы можно различить при микроскопическом исследовании. Вторичные кристаллы β -фазы, возникающие вместе с кристаллами γ -фазы, при температуре эвтектического превращения, обычно образуют тонкодисперсные смеси с характерной эвтектической структурой. Общее количество эвтектики в сплаве равно количеству α -фазы к моменту эвтектического превращения доля эвтектики $= \frac{c - c_3}{\text{весь сплав}} = \frac{c - c_3}{c_1 - c_3}$. Доля вторичных кристаллов β в эвтектике $= \frac{\beta}{\text{эвтектика}} = \frac{c_1 - c_1}{c_1 - c_3}$ не зависит от концентрации c .

Ограниченнное значение диаграмм состояния

Диаграммы состояния не дают полной характеристики состояния вещества. Обычно диаграммы состояния описывают равновесные состояния системы, которые могут быть достигнуты лишь при очень медленном протекании процессов. На практике процессы совершаются с конечной скоростью, что приводит к неравновесным состояниям, не согласующимся с равновесными диаграммами состояния. Выше был рассмотрен процесс выделения кристаллов из пересыщенного раствора, приводящий к неоднородности концентраций в пределах отдельных кристаллов новой фазы, что противоречит диаграммам состояния. Возьмем другой пример: эвтектику, состоя-

шую из кристаллов $\beta + \gamma$. При нагревании выше температуры эвтектики начнется образование кристаллов α за счет взаимодействия кристаллов γ с частью кристаллов β путем диффузионного перераспределения атомов компонентов A и B . Кристаллы α в первую очередь образуются на поверхностях раздела кристаллов β и γ , что приводит к пространственному разделению кристаллов β и γ и, следовательно, к замедлению скорости превращения. При конечной скорости нагревания или охлаждения и недостаточности времени для диффузионных процессов это приведет к возникновению неравновесных состояний.

При больших скоростях охлаждения, значительно опережающих скорости диффузионных процессов в твердых телах, возможно возникновение метастабильных фаз, вообще не описываемых равновесными диаграммами состояния и отсутствующих на этих диаграммах. Таковы, например, мартенситные фазы, наблюдаемые при закалке стали и некоторых сплавов. Эти метастабильные фазы могут существовать неограниченно долгое время и их практическая ценность, благодаря повышенным механическим свойствам, очень велика. В этих случаях наряду с равновесными диаграммами состояния строят диаграммы, описывающие метастабильные состояния.

Другая ограниченность диаграмм состояния связана с тем, что они не указывают форму распределения кристаллов фаз (смесь крупных или мелких кристаллов, равноосной, пластинчатой или игольчатой формы), в то время как форма выделения и распределения кристаллов имеет большое значение, так как к этому фактору весьма чувствительны механические свойства.

Более полное термодинамическое рассмотрение равновесия сплавов требует учета поверхностной энергии и энергии внутренних напряжений, возникающих при фазовых превращениях вследствие различия объемов кристаллов разных фаз, их формы и анизотропии. Эти факторы не находят отражения в обычных диаграммах состояния. Они приводят к явлениям температурного гистерезиса, то есть к смещению границ фазовых превращений при нагревании и охлаждении.

Наконец, диаграммы состояния не отражают тех изменений физических свойств вещества, которые происходят при изменении термодинамических параметров (температуры, давления) в пределах однофазных областей. Температурные изменения свойств в однофазных областях могут быть весьма значительны и при их техническом использовании необходимы различные технологические режимы (например, горячее и холодное деформирование металлов). Эти изменения описываются общими зависимостями между составом, структурой и свойствами материалов, устанавливаемыми главным образом микроскопической теорией вещества.

Задачи

1. Найти энергию связи ε_{AA} из энергии сублимации L металла (для меди).
 2. Найти энергию смещения $U_{\text{см}}$ для сплава золото—марганец по температуре максимума купола растворимости $T_m = 1100^\circ\text{K}$.
-

ГЛАВА XII

УПОРЯДОЧЕНИЕ И РАЗУПОРЯДОЧЕНИЕ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ СПЛАВОВ

§ 1. УПОРЯДОЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ

Открытие явления упорядочения

Н. Курнаков, С. Жемчужный и М. Заседателев при исследовании электросопротивления золото-медных сплавов (1914) столкнулись с трудностями

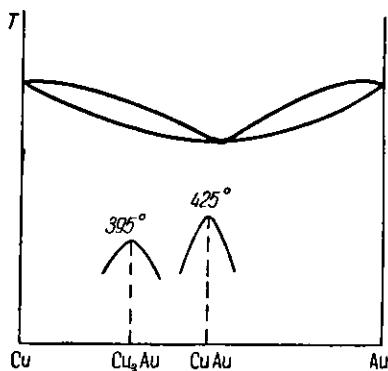


Рис. 207. Фазовые превращения в сплаве золото — медь

вращения (температура Курнакова) для состава CuAu $T_k = 425^\circ\text{C}$, для состава Cu_3Au $T_k = 395^\circ\text{C}$. Эти фазовые превращения сопровождаются значительными изменениями свойств сплавов и тепловыми эффектами.

Изменение электросопротивления

На рис. 157 была показана зависимость от состава электросопротивления закаленных и отожженных сплавов медь — золото. Для закаленных сплавов кривая $\rho(c)$ имеет один плавный максимум, что типично для непрерывного ряда твердых растворов. Электросопротивление твердых растворов возрастает в 7—8 раз по сравнению с электросопротивлением чистых металлов. Для отожженных сплавов при рациональных составах Cu_3Au и CuAu наблюдаются резкие минимумы с уменьшением электросопротивления до значений, близких к значениям для чистых металлов.

На рис. 208 показана зависимость электросопротивления сплава Cu_3Au от температуры. Для закаленного сплава наблюдается нормальная линейная зависимость. Для сплава, выдерживавшегося длительное время при тем-

пературе измерения («отожженный»), наблюдается значительное уменьшение электросопротивления. Особенно резкое изменение происходит при достижении температуры превращения T_k . Однако при этой температуре процесс превращения полностью не заканчивается, а постепенно затухает, растягиваясь на значительный температурный интервал $\sim 150-180^\circ$. При более низких температурах изменение электросопротивления отожженного сплава опять идет нормально по прямой, параллельной прямой для закаленного сплава. О равновесности промежуточных состояний сплава можно судить по тому факту, что кривые, полученные при нагревании и охлаждении, почти совпадают, обнаруживая лишь небольшой температурный гистерезис.

Изменение теплоемкости

Калориметрические измерения показывают, что в процессе фазового превращения при охлаждении происходит выделение, а при нагревании — поглощение тепла. Изменения теплосодержания происходят не только при температуре T_k , а во всем температурном интервале,

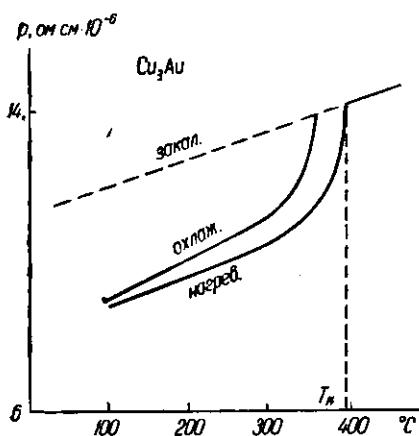


Рис. 208. Зависимость электросопротивления сплава Cu_3Au

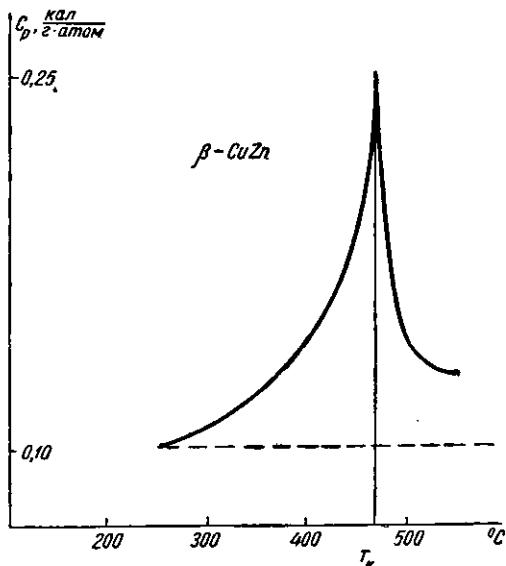


Рис. 209. Изменение теплоемкости сплава CuZn при превращении

в котором совершается превращение, вследствие чего значения теплоемкости сплава в области фазового превращения повышаются. На рис. 209 показана кривая теплоемкости для сплава $\beta\text{-CuZn}$, имеющая характерную λ -форму. При температуре T_k имеется скачок теплоемкости. Отсутствие скрытой теплоты позволяет отнести превращение в β -латуни к фазовым превращениям II рода.

Для сплава Cu_3Au кривая теплоемкости имеет аналогичный характер, но в точке превращения теплоемкость испытывает разрыв, что указывает на наличие в этом случае скрытой теплоты и, следовательно, на фазовый переход I рода. На рис. 209 пунктирная прямая соответствует нормальному изменению теплоемкости, которое наблюдалось бы при отсутствии превращения. Судя по отклонениям кривой c_p от этой прямой, основные изменения в сплаве происходят ниже температуры превращения. Однако и выше точки превращения теплоемкость сохраняет несколько повышенное значение, что указывает на возможную неполноту превращения и остаточные изменения выше температуры T_k .

Структурные изменения

Сущность превращений, происходящих в рассматриваемых сплавах, была установлена с помощью рентгеноструктурного анализа. В большинстве случаев рентгенограммы закаленных и отожженных сплавов оказываются очень сходными, что говорит о сохранении основного мотива структуры. Главное различие заключается в том, что на рентгенограммах сплавов появляются слабые дополнительные линии, указывающие на кратное увеличение некоторых периодов структуры и объема элементарной ячейки. Появление дополнительных «сверхструктурных» линий показывает, что в отожженных образцах устанавливается упорядоченное размещение атомов по узлам структуры твердого раствора вместо неупорядоченного размещения, характерного для закаленных сплавов. Типы структур бинарных сплавов описаны в гл. VI, § 2.

Дальний порядок

Между крайними случаями вполне упорядоченного и вполне неупорядоченного размещения атомов А и В по узлам структуры α и β возможен континuum переходов, отвечающих структурам с различной степенью упорядоченности. Появление сверхструктурных линий показывает, что упорядоченное размещение атомов по структурно различным узлам α и β осуществляется без нарушения периодичности размещения в больших объемах, вплоть до объемов, равных объемам отдельных кристаллов. Такое размещение атомов в кристалле твердого раствора указывает на возникновение дальнего порядка. Частично упорядоченное размещение можно характеризовать количественно степенью дальнего порядка s , линейно связанной с вероятностью нахождения атомов в правильных положениях и изменяющейся в пределах $s = 0$ для неупорядоченной структуры и $s = 1$ для вполне упорядоченной структуры (§ 2).

Температурное и концентрационное разупорядочение

Упорядоченное размещение атомов соответствует меньшей внутренней энергии сплава и при низких температурах является более равновесным.

Установлению порядка препятствуют тепловое движение и диффузия атомов в кристалле. Разупорядочивающее действие теплового движения возрастает с повышением температуры, поэтому степень порядка зависит от температуры сплава. Степень порядка s экспериментально можно определить из интенсивности сверхструктурных линий. На рис. 210 показано изменение степени дальнего порядка с температурой. Процесс температурного разупорядочения постепенно нарастает и резко ускоряется при приближении к температуре T_c . Для сплавов состава АВ имеет место непрерывный переход, а для сплавов состава A_3B — скачкообразное изменение степени порядка при температуре Курнакова.

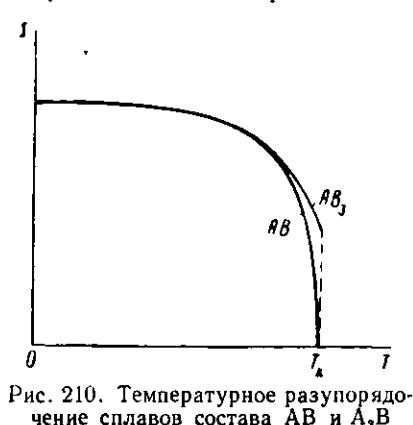


Рис. 210. Температурное разупорядочение сплавов состава АВ и A_3B .

стремится к единице. Для сплавов состава A_3B — скачкообразное изменение степени порядка при температуре Курнакова.

При отклонении состава твердого раствора от стехиометрического возникновение вполне упорядоченной периодической структуры невозможно.

Часть избыточных атомов одного компонента, даже при наибольшем стремлении к упорядоченности, неизбежно будет занимать чужие узлы. Это приведет к концентрационной разупорядоченности, то есть к понижению степени порядка структуры сплава по сравнению с максимально возможной при стехиометрическом составе. На рис. 211, по данным Н. В. Агеева и Д. Н. Шойхета, показано изменение степени порядка в отожженных сплавах медь — золото в зависимости от концентрации. Кривые ясно показывают большие изменения, вызываемые отклонениями от рациональных составов. Меньшие значения степени упорядоченности для экспериментальных кривых (сплошные кривые) объясняются наличием некоторой температурной разупорядоченности. Проявление концентрационной разупорядоченности видно также на кривых электросопротивления отожженных сплавов (рис. 157).

Ближний порядок

Причиной упорядочения структур твердых растворов может быть превышение сил притяжения между разнородными атомами А и В над силами притяжения между однородными атомами. Поэтому атомы одного сорта будут стремиться окружить себя атомами другого сорта. Это стремление проявляется при любых температурах, независимо от того, устанавливается в кристалле дальний порядок или нет. Более того, это стремление проявляется не только в кристаллическом, но и в жидком состоянии, где возникновение дальнего порядка принципиально невозможно. Следовательно, основным в упорядочении атомной структуры является стремление к установлению ближнего порядка. Степень ближнего порядка σ можно определить через число разнородных связей (см. § 3) таким образом, чтобы σ было равно единице для вполне упорядоченного состояния и нулю для полностью разупорядоченного состояния. Это состояние достигается только в пределе при $T \rightarrow \infty$. При конечных температурах $\sigma > 0$. Возникновение дальнего порядка представляет собой вторичный процесс, обусловленный тем, что максимальные значения σ достигаются только при условии возникновения дальнего порядка. Наличием ближнего порядка можно объяснить не полноту процесса разупорядочения при температуре Курнакова и остаточные явления разупорядочения при температурах выше T_k .

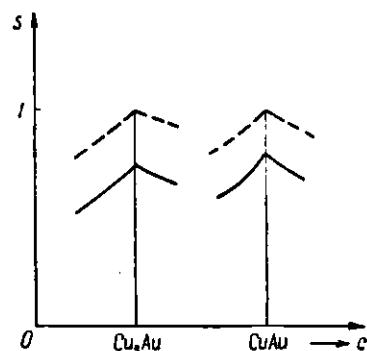


Рис. 211. Концентрационное разупорядочение сплавов состава AB и A_3B

§ 2. ТЕОРИЯ ДАЛЬНЕГО ПОРЯДКА

Основы теории дальнего порядка были заложены В. С. Горским. Эта теория развивалась Брэггом и Вильямсом, а также рядом других исследователей. Более полная теория упорядочения структуры твердых растворов, основанная на представлении ближнего порядка и включающая понятие дальнего порядка, была предложена Бете, разрабатывалась И. М. Лифшицем и др. Строгая теория упорядоченности сталкивается со значительными трудностями, главным образом математического характера.

Степень дальнего порядка и вероятность распределения атомов

Рассмотрим твердый раствор замещения (A, B), содержащий два сорта атомов A и B. В структуре твердого раствора (α , β) выделим два семейства узлов α и β . Обозначим через c_A и c_B концентрации атомов A и B, c_α и c_β — концентрации узлов α и β .

$$c_A + c_B = 1, \quad c_\alpha + c_\beta = 1. \quad (\text{XII},1)$$

Общее число атомов N в твердом растворе замещения равно общему числу узлов N' , $N = N'$. Числа атомов A и B

$$N_A = c_A N; \quad N_B = c_B N. \quad (\text{XII},2)$$

Числа узлов α и β

$$N_\alpha = c_\alpha N; \quad N_\beta = c_\beta N. \quad (\text{XII},3)$$

Концентрации узлов c_α и c_β определяются числами узлов α и β в элементарной ячейке. Так как общее число узлов в элементарной ячейке металлического сплава обычно невелико, то концентрации c_α и c_β представляют собой простые рациональные дроби. Наиболее важны два случая $c_\alpha = \frac{1}{2}$ и $c_\alpha = \frac{1}{4}$. Возникновение строго упорядоченной структуры возможно только для сплавов, для которых числа атомов равны числом узлов

$$N_A = N_\alpha, \quad N_B = N_\beta,$$

что приводит к соотношениям

$$c_A = c_\alpha, \quad c_B = c_\beta, \quad (\text{XII},4)$$

определенным возможные стехиометрические составы упорядочивающихся сплавов. В дальнейшем, за исключением, будем рассматривать сплавы составов, удовлетворяющих условиям (4).

Для бинарных сплавов достаточно рассматривать распределение по узлам атомов одного типа, например A. Если имеется только одно семейство узлов α и одно семейство узлов β , то распределение атомов A в структуре однозначно определяется заданием вероятности нахождения атомов в узлах одного семейства, например α : $p_\alpha^A = p$. Вероятность p для крайних случаев упорядоченности меняется в пределах

$$\begin{aligned} p_{\min} &= c_A = c_\alpha \quad (\text{вполне неупорядоченная структура}), \\ p_{\max} &= 1 \quad (\text{вполне упорядоченная структура}). \end{aligned} \quad (\text{XII},5)$$

Наряду с p для количественной характеристики упорядоченности можно использовать другой параметр — степень дальнего порядка s , линейно связанный с вероятностью распределения атомов

$$s = \frac{p - p_{\min}}{p_{\max} - p_{\min}} = \frac{p - c_A}{1 - c_A} = \frac{p - c_\alpha}{1 - c_\alpha}. \quad (\text{XII},6)$$

Степень дальнего порядка для сплавов разного стехиометрического состава изменяется в одинаковых пределах от $s = 0$ до $s = 1$. Из (6) можно выразить p в функции s

$$p = p_{\min} + s(p_{\max} - p_{\min}) = c_\alpha + s(1 - c_\alpha).$$

Найдем распределение атомов A и B по узлам α и β . Обозначим: N_α^A и N_β^A — числа атомов A, занимающих узлы α и β ;

N_a^B и N_β^B — числа атомов В, занимающих узлы α и β .

Из сохранения числа узлов и числа атомов следует:

$$\begin{aligned} N_a^A &= N_a p = c_a \cdot p \cdot N; \quad N_\beta^A = N_A - N_a^A = (c_A - c_a p) N = c_a (1 - p) N; \\ N_\beta^B &= N_\beta - N_\beta^A = (1 - c_a) N - c_a (1 - p) N = (1 - 2c_a + c_a p) N; \\ N_a^B &= N_a - N_a^A = N_\beta^A. \end{aligned} \quad (\text{XII},7)$$

Последнее соотношение вытекает из того, что всякая перестановка атома А из узла α в узел β сопровождается перестановкой атома В из β в α .

Числа связей и внутренняя энергия бинарного раствора

Как указывалось ранее (гл. XI, § 2), основной вклад в энергию вносит взаимодействие ближайших соседей. В кристалле бинарного состава (А, В) имеются связи трех типов: АВ, ВВ и АА. Полное число всех связей

$$n = \frac{1}{2} Nz = n_{AA} + n_{BB} + n_{AB}, \quad (\text{XII},8)$$

где n_{AA} , n_{BB} , n_{AB} — числа связей разного типа, z — координационное число и N — общее число атомов в кристалле; множитель $\frac{1}{2}$ берется потому, что каждая связь при обходе всех атомов считается дважды. Положим, что энергии отдельных связей u_{AA} , u_{BB} , u_{AB} не зависят от характера окружения и не меняются при перестановках атомов. Внутренние энергии кристаллов чистых компонентов, равные энергиям сублимации при 0°K , таковы:

$$U_A = n u_{AA} = \frac{1}{2} N_A z u_{AA}; \quad U_B = n u_{BB} = \frac{1}{2} N_B z u_{BB}. \quad (\text{XII},9)$$

Внутренняя энергия твердого раствора

$$U_{(A,B)} = n_{AA} u_{AA} + n_{BB} u_{BB} + n_{AB} u_{AB}. \quad (\text{XII},10)$$

Для ее вычисления нужно знать числа соответствующих связей. Рассечем кристалл (А, В) плоскостями, проходящими через атомы, на отдельные связи. При таком рассечении на каждый из концов отдельной связи придется $\frac{1}{z}$ часть соответствующего атома. Условия сохранения количеств атомов А и В дают

$$c_A N = \left(\frac{2}{z}\right) n_{AA} + \left(\frac{1}{z}\right) n_{AB}; \quad c_B N = \left(\frac{2}{z}\right) n_{BB} + \left(\frac{1}{z}\right) n_{AB}.$$

Отсюда получаем общие соотношения между числами различных связей в двухкомпонентном кристалле

$$n_{AA} = c_A n - \frac{1}{2} n_{AB}; \quad n_{BB} = c_B n - \frac{1}{2} n_{AB}. \quad (\text{XII},11)$$

Подставляя (11) в (10), находим

$$U_{(A,B)} = c_A n u_{AA} + c_B n u_{BB} + n_{AB} \left[u_{AB} - \frac{1}{2} (u_{AA} + u_{BB}) \right],$$

что можно записать в виде

$$U_{(A,B)} = U_A + U_B + n_{AB} \cdot U_1, \quad (\text{XII},12)$$

где

$$U_1 = u_{AB} - \frac{1}{2} (u_{AA} + u_{BB}), \quad (\text{XII},13)$$

Первые два члена в (12) — постоянные величины, не зависящие от характера распределения атомов А и В по узлам структуры твердого раствора. Они численно равны энергиям, которые имели бы кристаллы чистых компонентов при выделении их из твердого раствора. Третий член $n_{AB} \cdot U_1$ является переменным, зависящим от характера распределения атомов. Формула (12) показывает, что общая энергия твердого раствора $U_{(A,B)}$, зависит от значений энергий всех трех типов связей μ_{AA} , μ_{BB} и μ_{AB} , тогда как изменение энергии твердого раствора при перестановках атомов (конфигурационная энергия)

$$U_{(AB)} - (U_A + U_B) = n_{AB} U_1$$

зависит только от одной величины U_1 — энергии смешения. Энергия смешения U_1 равна изменению энергии твердого раствора при изменении числа разнородных пар на единицу: $\Delta n_{AB} = 1$. Конфигурационная энергия твердого раствора изменяется отдельными порциями, кратными U_1 . Эта энергия достигает минимума ($U_1 < 0$) при максимальном значении n_{AB} , что соответствует наибольшей упорядоченности.

Найдем изменение числа связей n_{AB} при отклонении от стехиометрического состава в предположении, что сплав сохраняет наибольшую возможную упорядоченность. Возьмем сплав типа CuZn, в котором имеется шахматное чередование узлов α и β , и рассмотрим область концентраций $0 \leq c_A \leq \frac{1}{2}$ (если $c_A > \frac{1}{2}$, то переименуем атомы А и В). В упорядоченном состоянии все узлы β заняты атомами В, а узлы α — атомами А и В. Каждый атом А окружен только атомами В. Поэтому

$$n_{AB} = N_A z = c_A N z = 2nc_A. \quad (\text{XII},14)$$

Кривая n_{AB} состоит из двух прямолинейных ветвей, симметрично лежащих относительно ординаты $c = \frac{1}{2}$ и дающих в пересечении острый максимум.

В табл. 63 представлены результаты расчета для других типов твердых растворов.

Таблица 63

Зависимость n_{AB} от c_A и s ; $v_0^* = (2n_{AB})_0$

Типы структур	$n_{AB}(c)$	$n_{AB}(s)$	v_0^*
CuZn	$2nc_A$	$\frac{1}{2} n (1 + s^2)$	16
CuAu	$\frac{2}{3} c_A (3 - 2c_A)$	$\frac{1}{6} n (3 + s^2)$	8
Cu_3Au	$\frac{8}{3} nc_A (1 - c_A)$ $(c_A > \frac{1}{4})$ $2nc_A (c_A < \frac{1}{4})$	$\frac{1}{8} n (3 + s^2)$	4

* Определение v_0 см. формулу (18).

Для сплава типа CuAu кривая n_{AB} (c) также симметрична, тогда как для сплава типа Cu₃Au несимметрична. Формы кривых $n_{AB}(c)$ в общем соответствуют формам кривых $s(c)$ (рис. 211).

Найдем зависимость числа связей n_{AB} от степени порядка для сплава типа CuZn. Рассмотрим семейство узлов α , которые заняты атомами A и B, пропорционально вероятностям p и $(1-p)$. Для узлов α , занятых атомами A, нужно подсчитать число атомов B, занимающих соседние узлы β . Для узлов α , занятых атомами B, нужно подсчитать число соседних атомов A. Отсюда число разнородных связей

$$n_{AB} = N_\alpha p z p + N_\alpha (1-p) z (1-p) = \frac{1}{2} Nz [p^2 + (1-p)^2] = \\ = \frac{1}{2} n (1 + s^2). \quad (\text{XII},15)$$

Результаты аналогичных подсчетов для некоторых других типов структур твердых растворов приведены в табл. 63.

Во всех случаях n_{AB} квадратично зависит от степени порядка.

Энергия упорядочения

Для случаев, рассмотренных в табл. 63, изменение конфигурационной энергии (энергия упорядочения), связанное с изменением степени порядка, линейно зависит от s .

$$-\frac{dU_{(AB)}}{ds} = U_1 \frac{dn_{AB}}{ds} = \gamma U_1 ns. \quad (\text{XII},16)$$

Здесь γ — числовой множитель, значение которого зависит от типа структуры твердого раствора.

Обозначим через ω изменение энергии кристалла при перестановке местами одной пары атомов A и B, занимавших ранее правильные узлы (энергия разупорядочения). Энергия разупорядочения должна быть сообщена кристаллу и переводит кристалл на более высокий энергетический уровень (считаем ω положительной величиной: $\omega > 0$). Если исключить флуктуации в распределении атомов A и B и взять усредненное по кристаллу значение ω , то оно, как это следует из формулы (16), также будет линейно зависеть от s .

$$\omega = \omega_0 \cdot s. \quad (\text{XII},17)$$

Энергия разупорядочения имеет наибольшее значение при перестановке местами пары атомов A и B во вполне упорядоченной структуре $\omega(1) = \omega_0$. Для полностью неупорядоченной структуры $\omega(0) = 0$, так как в этом случае стирается всякое различие между узлами α и β , и перестановка любой пары атомов не изменяет энергетического состояния кристалла. Согласно определению,

$$\omega = -\delta n_{AB} U_1 s = -v U_1 s, \quad (U_1 < 0; \omega > 0),$$

где $\delta n_{AB} = v$ — изменение числа разнородных связей, вызванное перестановкой двух несмежных атомов A и B. Наибольшее значение ω

$$\omega = -v_0 U_1; \quad (\text{XII},18)$$

здесь v_0 — наибольшее изменение числа разнородных связей, что имеет место при перестановке двух атомов A и B в полностью упорядоченном кристалле. Значения v_0 можно найти, зная координационные соотношения в упорядоченной и неупорядоченной структурах (табл. 34, стр. 176—179). Для структур AB с шахматным чередованием узлов α и β значения v для трех типов твердых растворов приведены в табл. 63.

Термодинамическая теория дальнего порядка

Упорядоченное размещение атомов возникает из неупорядоченного размещения благодаря тому, что нахождение атомов A в узлах α выгоднее, чем в узлах β . Перемещение атома A из узла α в узел β и связанное с ним перемещение атома B из β в α требует затраты энергии разупорядочения w . При температуре T в сплаве установится равновесное распределение атомов по своим и чужим узлам, характеризуемое некоторым значением s . Этой величине s соответствует разность уровней энергий узлов α и β , равная $w(s)$. Найдем распределение атомов твердого раствора по своим и чужим узлам, пользуясь принципом Больцмана. Заселенность чужих узлов β , характеризуемая отношением числа занятых и незанятых узлов, равна заселенности своих узлов α , умноженной на множитель Больцмана:

$$\frac{N_{\beta}^A}{N_{\beta}^B} = \frac{N_{\alpha}^A}{N_{\alpha}^B} \cdot e^{-\frac{w}{kT}}. \quad (\text{XII},19)$$

Отсюда

$$\frac{N_{\alpha}^A N_{\beta}^B}{(N_{\beta}^A)^2} = e^{\frac{w}{kT}}.$$

Пользуясь формулами (7), находим

$$\frac{p(1 - 2c_{\alpha} - c_{\alpha}p)}{c_{\alpha}(1 - p)^2} = e^{\frac{w}{kT}}. \quad (\text{XII},20)$$

Выразим в (20) p через s , тогда получим

$$\frac{(c_{\alpha} + c_{\beta}s)(c_{\beta} + c_{\alpha}s)}{c_{\alpha}c_{\beta}(1 - s)^2} = e^{\frac{w}{kT}}. \quad (\text{XII},21)$$

Уравнение (21) устанавливает зависимость между степенью порядка и температурой сплава.

Покажем, что уравнение (21) определяет равновесное состояние сплава и вытекает из условия минимума свободной энергии

$$\frac{dF}{ds} = \frac{dU}{ds} - T \frac{dS}{ds} = 0, \quad (\text{XII},22)$$

где U — конфигурационная энергия сплава, а S — конфигурационная часть энтропии. Внутренняя энергия сплава при разупорядочении, связанном с перемещением dN_{α}^A атомов A из узлов α в β , изменится на величину

$$dU = -wdN_{\alpha}^A = -wc_{\alpha}Ndp = -w(s)c_{\alpha}N(1 - c_{\alpha})ds, \quad (\text{XII},23)$$

где $w(s)$ — энергия разупорядочения, затрачиваемая при перестановке одной пары атомов A и B . Конфигурационную часть энтропии бинарного твердого раствора можно определить по формуле

$$S = k \ln W = k \ln (W_{\alpha} \cdot W_{\beta}), \quad (\text{XII},24)$$

где W_{α} и W_{β} — числа независимых перестановок атомов A и B по узлам α и β

$$W_{\alpha} = \frac{N_{\alpha}}{N_{\alpha}^A! N_{\alpha}^B!}; \quad W_{\beta} = \frac{N_{\beta}!}{N_{\beta}^B! N_{\beta}^A!} \quad (\text{XII},25)$$

Подставляя (25) в (24) и пользуясь формулой Стирлинга, получаем после преобразований

$$S(p) = C - Nk [c_a p \ln p + (1 - 2c_a + c_a p) \ln (1 - 2c_a + c_a p) + \\ + 2c_a (1 - p) \ln (1 - p) - c_a p \ln c_a], \quad (\text{XII},26)$$

где C объединяет члены, не зависящие от p . Дифференцирование (26) дает

$$\frac{dS}{ds} = \frac{dS}{dp} \cdot \frac{dp}{ds} = (1 - c_a) \frac{dS}{dp} = -(1 - c_a) c_a Nk \ln \frac{p(1 - 2c_a + c_a p)}{c_a (1 - p)^2}. \quad (\text{XII},27)$$

Подстановка (23) и (27) в уравнение равновесия (22) приводит к уравнению

$$\ln \frac{p(1 - 2c_a + c_a p)}{c_a (1 - p)^2} = \frac{w}{kT},$$

совпадающему с ранее полученным с помощью принципа Больцмана уравнением (20).

Рассмотрим графическое решение уравнения (21). Прологарифмируем левую и правую его части:

$$L(s) = \ln \frac{(c_a + c_B s)(c_B + c_a s)}{c_a c_B (1 - s)^2}, \quad (\text{XII},28)$$

$$P(s) = \frac{w}{kT} = \frac{w_0 s}{kT}, \quad (\text{XII},29)$$

$L(s)$ представляет собой функцию, возрастающую с увеличением s , поскольку аргумент логарифма (28) является возрастающей функцией s . $L(0) = 0$ и $L(1) = \infty$. Поэтому графически $L(s)$ изображается кривой, проходящей через начало координат и асимптотически уходящей в бесконечность при приближении s к значению $s = 1$ (рис. 212). $P(s)$ изображается прямой, проходящей через начало координат, угол наклона которой зависит от температуры. С увеличением температуры угол наклона прямой к оси абсцисс уменьшается и в пределе при $T \rightarrow \infty$ прямая стремится к совмещению с осью абсцисс. При высоких температурах уравнение (21) имеет только одно решение $s = 0$, что соответствует разупорядоченному состоянию. При абсолютном нуле температуры эта прямая совпадает с осью ординат. При очень низких температурах имеются два решения: $s_1 = 0$ и $s_2 = 1$, из которых второе отвечает вполне упорядоченному состоянию. Это решение определяет равновесное состояние сплава, поскольку ему соответствует минимум свободной энергии, совпадающий при $T = 0$ с минимумом потенциальной энергии сплава.

Рассмотрим решение уравнения (21) для двух случаев: а) для сплава симметричного состава AB ($c_A = c_B = \frac{1}{2}$), б) для сплава состава AB_n , на примере сплава AB_3 ($c_A = \frac{1}{4}$, $c_B = \frac{3}{4}$). Для этих случаев уравнение кривой $L(s)$ принимает вид:

$$\text{а) } L(s) = 2 \ln \frac{1+s}{1-s}, \text{ б) } L(s) = \ln \frac{(1+3s)(3+s)}{3(1-s)^2}. \quad (\text{XII},30)$$

На рис. 212 и 213 изображены кривые $L(s)$ и секущие прямые $P(s)$. В общем случае $c_A \neq c_B$ кривая $L(s)$ имеет точку перегиба. В симметричном случае $c_A = c_B$ кривая $L(s)$ не имеет точки перегиба. В случае б при некоторых температурах секущая прямая P_3 пересекается с кривой L в трех точках 0, Q и R, а в случае а — в двух точках 0 и R. Анализ свободной энергии показывает, что в обоих случаях ее минимуму соответствует наиболее высокая точка R, определяющая равновесное значение степени порядка при температуре T . С повышением температуры секущая прямая опускается и точка R приближается к началу координат, что соответствует уменьшению

степени порядка. При некоторой температуре $T = T_k$ прямая превращается в касательную P_2 с точкой касания K для сплава AB_n и с точкой касания в начале координат для сплава AB . Для сплава AB все точки кривой L изображают возможные равновесные состояния. Степень порядка убывает от значения $s = 1$ при $T = 0$ до $s = 0$ при $T = T_k$. Скорость изменения s нарастает по мере приближения к температуре T_k . В сплаве AB_n устойчивому состоянию соответствует верхняя ветвь кривой L , начинающаяся от точки K . При температуре $T = T_k$ достигается предельное значение степени порядка $s = s_k$. Дальнейшее понижение температуры приводит к скачкообразному изменению упорядоченности до значения $s = 0$. При температуре T_k сплав, полностью разупорядоченный, находится в равновесии со сплавом, имеющим конечную степень порядка s_k .

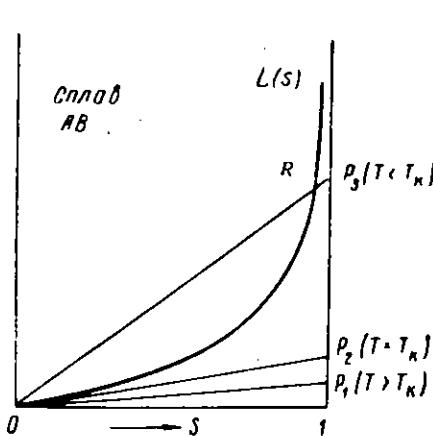


Рис. 212. Графическое решение уравнения (29) для сплава состава AB

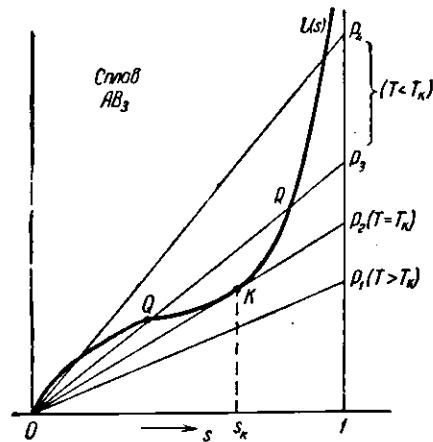


Рис. 213. Графическое решение уравнения (29) для сплава состава A_3B

Решение уравнения (21) приводит к кривым $s = s(T)$, качественно совпадающим с опытными кривыми (рис. 210). Скачкообразное изменение степени порядка требует затраты конечного количества энергии на разупорядочение сплава. Поэтому превращение в сплаве состава AB_n сопровождается скрытой теплотой перехода и является фазовым переходом I рода. В сплаве симметричного состава AB степень порядка меняется непрерывно. Соответствующее превращение совершается без скачкообразного изменения энергии и является фазовым переходом II рода.

Для сплава типа $CuZn$ $w = w_0 s = -16U_1 s$, поэтому уравнение (21) принимает вид

$$\ln \frac{1+s}{1-s} = -\frac{8U_1}{kT} s, \quad (\text{XII},31)$$

$\operatorname{tg}\varphi_0 = 2$, где φ_0 — угол наклона касательной к кривой $\ln \frac{1+s}{1-s}$ в начале координат; приравнивая его тангенсу угла наклона предельной прямой P_3 (см. рис. 212), находим выражение для температуры Кюри — Куранкова

$$T_k = -\frac{4U_1}{k}, \quad (\text{XII},32)$$

с помощью которой уравнение (31) можно записать в виде

$$\ln \frac{1+s}{1-s} = \frac{2T_k}{T} s. \quad (\text{XII},33)$$

При температурах $T < T_k$ секущая прямая $P(s)$ пересекает кривую $L(s)$ в двух точках $s_1 = 0$ и $s_2 = s(T)$. Вторая производная свободной энергии

$$\frac{d^2F}{ds^2} = kN \left(\frac{T}{1-s^2} - T_k \right)$$

отрицательна при $s_1 = 0$ и положительна при $s_2 = s(T) > 0$. Поэтому минимуму свободной энергии отвечает второе решение, дающее равновесную зависимость степени порядка от температуры. Из формулы (26) изменение энтропии при полном разупорядочении $\Delta S = R \ln 2 = 1,38 \text{ кал/град\cdot моль}$. Для $\beta\text{-CuZn}$ опыт дает $\Delta S = 1,01 \text{ кал/град\cdot моль}$, — величину, близкую к теоретической, но несколько меньше ее. Полная энергия разупорядочения

$$\Delta U = \int dU = -4NU_1 \int_0^1 s ds = -2NU_1 = \frac{1}{2} RT_k.$$

Для β -латуни $T_k = 743^\circ\text{K}$, что дает $\Delta U_{\text{теор.}} = 740 \text{ кал/моль}$. Калориметрические измерения дают $\Delta U_{\text{изм.}} = 630 \text{ кал/моль}$ — опять величину, несколько меньшую теоретической. Затраты энергии на разупорядочение проявляются в повышенном значении теплоемкости. Дополнительная часть теплоемкости, связанная с разупорядочением, равна

$$\Delta C_v = \frac{dU}{dT} = \frac{dU}{ds} \cdot \frac{ds}{dT} = 4NU_1 s \frac{ds}{dT} = -Rs \frac{ds}{d\left(\frac{T}{T_k}\right)}.$$

Температурный ход теплоемкости разупорядочения можно получить графическим дифференцированием кривой $s = s(T)$.

Качественно теоретическая кривая совпадает с опытной, но имеются следующие различия. Из теории следует, что процесс превращения охватывает весь интервал температур от 0° до T_k , тогда как опыт показывает, что превращение совершается главным образом при повышенных температурах. Поэтому опытная кривая имеет более отчетливую λ -форму, чем теоретическая, что можно объяснить уменьшением диффузионной подвижности атомов в кристалле при низких температурах. Наиболее существенно расхождение кривых в области температур $T > T_k$. Экспериментальная кривая обнаруживает повышенное значение теплоемкости выше температуры превращения. Это говорит о том, что процесс разупорядочения продолжается при температурах выше T_k . На это указывают также отмеченные выше расхождения между теорией и опытом, касающиеся изменения энтропии и энергии разупорядочения. При температурах выше T_k сохраняется ближний порядок, степень которого продолжает постепенно убывать с повышением температуры. Нарушение ближнего порядка сопровождается изменением энтропии сплава и требует затраты энергии.

§ 3. БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК

Степень ближнего порядка

Теория дальнего порядка, хотя и отражает ряд основных закономерностей упорядочения, не в состоянии описать свойства сплава выше температуры превращения. Недостатки теории дальнего порядка имеют принципиальный характер. Стремление к образованию разнородных связей, при условии $U_1 < 0$, имеет место при любых температурах сплава. Число таких связей зависит от температуры и уменьшается с ее повышением. Однако большие или малые упорядоченные области существуют при любых

температурах. Основное в явлении упорядочения — это ближний порядок. Наиболее полной и последовательной теорией упорядочения является теория, основанная на представлении ближнего порядка. Силы межатомного взаимодействия быстро убывают с увеличением расстояния между атомами. Поэтому в указанных теориях упорядочения принимается во внимание взаимодействие только близких соседей, что является законным допущением, достаточным для возникновения ближнего порядка. Однако это допущение не может объяснить, как из исходного неупорядоченного состояния возникает дальний порядок. В самом деле, дальний порядок предполагает разделение всех узлов структуры кристалла, в том числе и узлов, достаточно удаленных от данного атома, на два семейства, каждое из которых преимущественно занимается атомами одного сорта во всем объеме кристалла. Такое рассмотрение в неявной форме предполагает допущение, что энергия любого атома существенно определяется взаимодействием со всеми остальными атомами кристалла. Можно ожидать, что в более полной теории упорядочения дальний порядок должен возникнуть на основе ближнего порядка как состояние, отвечающее наивысшей степени ближнего порядка.

В качестве параметра q , характеризующего ближний порядок, возьмем отношение числа разнородных связей к общему числу всех связей в кристалле

$$q = \frac{n_{AB}}{n} = \frac{n_{AB}}{n_{AA} + n_{BB} + n_{AB}}. \quad (\text{XII},34)$$

Параметр q меняется в пределах от q_{\min} для полностью неупорядоченного состояния до q_{\max} — для вполне упорядоченного состояния. Степенью ближнего порядка σ назовем величину

$$\sigma = \frac{q - q_{\min}}{q_{\max} - q_{\min}}, \quad (\text{XII},35)$$

которая для крайних состояний упорядоченности меняется в пределах $0 \leq \sigma \leq 1$.

Понятие о теории ближнего порядка

Рассмотрим сплав состава АВ с шахматным расположением узлов. В этом случае $(n_{AB})_{\max} = n$, $(n_{AB})_{\min} = \frac{1}{2}n$ и формула (35) принимает вид

$$\sigma = 2\left(q - \frac{1}{2}\right). \quad (\text{XII},36)$$

Отсюда можно получить зависимость числа разнородных связей от степени ближнего порядка

$$n_{AB} = \frac{1}{2}n(1 + \sigma), \quad (\text{XII},37)$$

выражаемую линейной функцией σ . В состоянии, близком к полной упорядоченности, должно иметься соответствие между критериями ближнего и дальнего порядка, так как прельным случаем $\sigma = s = 1$ (рис. 214, а) отвечает одно и то же состояние вполне упорядоченной структуры. Сравнение формул (15) и (37) позволяет установить связь между σ и s

$$\sigma = s^2 (s > 0, s > 0). \quad (\text{XII},38)$$

Сплав может иметь высокую степень порядка, и в то же время оценка по степени дальнего порядка покажет отсутствие порядка. Соответствующий случай изображен на рис. 214, Б. Весь кристалл состоит из полностью упо-

рядоченных областей, которые не когерентны друг с другом и называются антифазными областями. Границы между антифазными областями проходят через пары одинаковых атомов и нарушают строгую периодичность кристалла. Если положительные и отрицательные антифазные области в кристалле составляют равновеликие объемы, то для кристалла в целом $s = 0$. В то же время физические свойства такого кристалла близки к свойствам кристалла с высокой степенью порядка. Критерий ближнего порядка лучше отражает среднее состояние упорядоченности и дает для этого случая $\sigma = 0,7$. На рис. 214, В показано некоторое среднее состояние упорядоченности, для которого достаточно хорошо выполняется соотношение (38).

Основные выводы теории ближнего порядка для сплавов состава АВ таковы. Степень ближнего порядка σ постепенно убывает с температурой, но никогда не достигает значения, равного нулю. Для σ не существует критической температуры, подобной температуре Курнакова. Этот вывод теории согласуется с опытом, показывающим наличие ближнего порядка при температурах выше T_k . Возникновение дальнего порядка эта теория рассматривает как процесс, аналогичный процессу кристаллизации жидкости и последующего роста образовавшихся кристаллов. При температуре выше T_k в сплаве существуют антифазные области ближнего порядка, находящиеся в динамическом равновесии. Тепловое движение и диффузия атомов непрерывно разрушают эти области, тогда как взаимодействие разнородных атомов способствует возникновению упорядоченности. Аналогичное явление имеет место в расплаве выше точки кристаллизации, в котором непрерывно возникают и распадаются упорядоченные области атомов со структурой, близкой к кристаллической («атомные рои», «ситотаксические группы»). При температуре кристаллизации оказывается возможным образование устойчивых упорядоченных групп атомов, представляющих зародыши новой кристаллической фазы.

Частично упорядоченный твердый раствор, состоящий из большого числа антифазных областей, имеет повышенную энергию за счет поверхностной энергии на их границах. Повышение температуры способствует образованию таких границ, так как это увеличивает энтропию сплава. С понижением температуры эти границы становятся неустойчивыми и происходит рост одних областей за счет других. Конечное равновесное состояние наступает при достижении этими областями размера отдельных кристаллов, что соответствует установлению полного дальнего порядка. Из теории следует существование критической температуры T_k , ниже которой границы между антифазными областями неустойчивы. При этой температуре начинает устанавливаться дальний порядок. Существование антифазных областей и их слияние было исследовано рентгенографически на сплаве Cu_3Au , в котором

а	A B A B A B B A B A B A	
	A B A B A B B A B A B A	$s = 1$
	A B A B A B B A B A B A	$\sigma = 1$
	A B A B A B B A B A B A	
	A B B A B A B A A A B B	
б	A B A B A B B A B A A B	$s = 0$
	A B A A B A B A B B A B	$\sigma = 0,7$
	A B A A B A B A B B A B	
	A B B B A A B A A A B B	
	B B B B A A A A A B A B	
в	A B B B A A B A A A B B	$s = 0,56$
	A B A B A B B B B B A A	$\sigma = 0,33$
	A B A B A B B A B A B A	$(s^2 = 0,31)$
	A A A B A B B A B A B A	
	A A A B A B B A B A B A	

Рис. 214. К соотношению ближнего и дальнего порядка

процессы протекают весьма замедленно вследствие особенностей структуры. Твердый раствор Cu_3Au имеет кубическую гранецентрированную структуру. Эта структура получается сложением четырех одинаковых простых кубических структур и содержит 4 семейства узлов. Поэтому в сплаве Cu_3Au имеются 4 системы антифазных областей, слияние которых происходит сравнительно медленно даже при таких температурах, когда скорость диффузии велика. Для этого сплава $T_k = 390^\circ\text{C}$ и, хотя уже при температурах $\sim 250^\circ\text{C}$ скорость взаимной диффузии атомов золота и меди значительна, сплав легко переохлаждается и в отношении дальнего порядка остается неупорядоченным.

Джонс и Сайкс рентгенографически показали наличие в переохлажденном сплаве антифазных областей. Толщина границ по рентгеновским данным и термическим измерениям оказалась очень малой, порядка двух межатомных расстояний, что подтверждает гипотезу взаимодействия ближних соседей. Соответствующей термической обработкой можно менять размеры антифазных областей в пределах от 10 атомных диаметров до размеров отдельных кристаллов. Для установления дальнего порядка, даже при температурах, которые на несколько градусов ниже T_k , необходимо около 50 часов. В сплаве CuZn , имеющем структуру типа объемноцентрированного куба, есть только два семейства антифазных областей. Поэтому в этом сплаве установление дальнего порядка совершается значительно быстрее.

Задачи

1. Найти числа связей n_{AA} и n_{AB} в зависимости от s для сплавов типа а) AuCu ,
 - б) AuCu_3 .
 2. Найти зависимость числа связей n_{AB} от концентрации для сплава типа а) AuCu ,
 - б) AuCu_3 .
 3. Для сплава типа CuZn найти изменение температуры Курнакова $T_k(c)$ в зависимости от концентрации c .
-

ГЛАВА XIII

ОБРАЗОВАНИЕ И РОСТ КРИСТАЛЛОВ

Общие замечания

При достаточно низких температурах для большинства веществ равновесным является кристаллическое состояние. Фазовые переходы из газообразного и жидкого состояния в кристаллическое (кристаллизация), так же как процессы перекристаллизации и рекристаллизации, происходящие в твердом состоянии, подчиняются общим закономерностям фазовых переходов I рода.

Фаза, устойчивая при высоких температурах, при понижении температуры становится менее устойчивой, чем возникающая кристаллическая фаза. Пусть F_A — свободная энергия расплава, F_B — кристалла. Температура равновесия фаз (расплава и кристаллической) T_0 есть температура кристаллизации или температура плавления. Выше температуры T_0 $F_A < F_B$ и, следовательно, устойчив расплав. Ниже температуры T_0 $F_B < F_A$ и более устойчива кристаллическая фаза. Условие $F_B < F_A$ определяет термодинамическую необходимость процесса кристаллизации, но ничего не говорит о его механизме и кинетике. Все это вопросы, важные для теории и практики получения кристаллических веществ, ответ на которые дает в первую очередь опыт. Обобщение опытных данных позволяет теоретически рассмотреть существенные этапы процессов кристаллизации вещества.

§ 1. ОСНОВНЫЕ ОПЫТНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

Скорость образования зародышей кристаллизаций

Наблюдение показывает, что при охлаждении расплава до температуры кристаллизации или несколько более низкой температуры масса расплава переходит в кристаллическое состояние не мгновенно и не одновременно во всем объеме расплава. Кристаллизация развивается локально из одного или нескольких центров и распространяется с конечной скоростью, захватывая постепенно весь объем неустойчивой фазы. Скорость образования центров кристаллизации или зародышей с равна числу зародышей, образующихся в единице объема расплава в единицу времени. Размерность этой величины $[L^{-3}T^{-1}]$. Зародышами кристаллизации могут быть попадающие в расплав пылинки того же кристаллического вещества или пылинки сходных по составу и строению твердых тел. Явление затравки часто пользуются в искусственно проводимых процессах кристаллизации с целью получения кристаллов нужной величины, формы и ориентации. Зародыши кристаллизации могут возникать также путем флуктуаций. Скорость их возникновения существенно зависит от степени переохлаждения ΔT расплава или степени пересыщения $\Delta\rho$ пара или раствора.

Ниже приведены данные опытов Таммана по измерению скорости образования зародышей кристаллизации в переохлажденном бетоле (органическое соединение с температурой плавления $T_0 = 95^\circ\text{C}$).

Скорость образования зародышей кристаллизации в бетоле (в $\text{мм}^{-3}/\text{мин}$)

$t^\circ\text{C}$	35	30	20	16	12	8	0	-10
c	0	1	8	40	28	4	2	0

Скорость спонтанного образования зародышей быстро растет с увеличением степени переохлаждения, однако при больших степенях переохлаждения она начинает уменьшаться. Это объясняется тем, что в конденсированной фазе при понижении температуры значительно увеличивается вязкость и уменьшается подвижность атомов, что приводит к уменьшению скорости диффузионных процессов.

Температурная зависимость вязкости бетола

$t^\circ\text{C}$	50	40	30	20	10	0
$\eta_{\text{паз}}$	0,014	0,036	0,157	2,65	46,0	580

В результате действия указанных факторов кривая $c = c(\Delta T)$ представляет собой кривую с максимумом (рис. 215).

Линейная скорость роста

На границе раздела кристалл — расплав при данной степени переохлаждения происходит отложение всех новых и новых порций кристаллической фазы, благодаря чему граница кристалл — расплав с определенной скоростью перемещается в сторону расплава. Линейная скорость роста w является другой важной характеристикой процесса кристаллизации.

Линейная скорость роста кристаллов бетола

$t^\circ\text{C}$	80	78	75	73	68	66	65
$w, \text{мм}/\text{мин}$	0,93	1,05	1,00	0,97	0,86	0,80	0,50

Кривая $w = w(\Delta T)$ также представляет собой кривую с максимумом (рис. 215).

Аналогия в ходе кривых c и w не случайна. Отложение кристаллического вещества на поверхности растущего кристалла в расплаве происходит не монотонно, а скачками и связано с образованием на кристаллической грани двухмерных зародышей. После образования двухмерного зародыша отложение нового кристаллического слоя по всей грани кристалла (рост двухмерного зародыша) происходит с относительно большой скоростью. Температурная зависимость скорости образования двухмерных зародышей в общем аналогична скорости образования трехмерных зародышей.

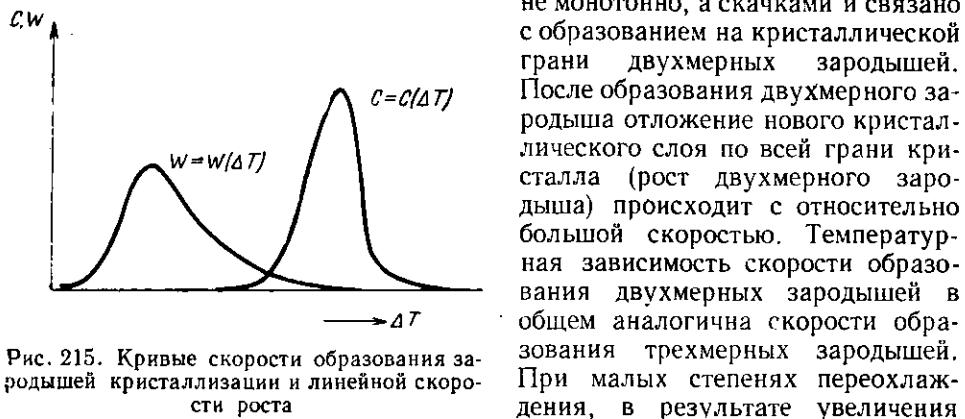


Рис. 215. Кривые скорости образования зародышей кристаллизации и линейной скорости роста

расплав — кристалл $\Delta F = F_A - F_B$, наблюдается возрастание c и w , а при больших степенях переохлаждения, в результате возрастания вязкости — падение кривых c и w .

Стеклообразное, аморфное состояние

При охлаждении жидкостей переход в кристаллическое состояние наблюдается далеко не во всех случаях. Ряд веществ обнаруживает большую склонность к переохлаждению и способность длительно существовать в переохлажденном состоянии. Такие переохлажденные жидкости при достаточно низких температурах обладают механическими и термическими свойствами, характерными для твердых тел. Высокая вязкость и малая диффузионная подвижность атомов приводят к сохранению определенного пространственного расположения атомов, что обуславливает упругость формы такого тела.

Тепловое движение представляет собой колебания атомов около фиксированных положений равновесий. В отличие от кристаллов, в жидкости центры колебаний атомов не образуют правильной пространственной решетки. Дальний порядок в расположении атомов в таких системах отсутствует и наблюдается только ближний порядок, характерный для атомно-молекулярной структуры жидкостей. Типичным примером вещества, проявляющего большую склонность к переохлаждению, является стекло. Соответствующее состояние вещества с большой вязкостью, упругостью и неупорядоченным расположением атомов часто называют стеклом, или аморфным, состоянием. В отличие от процесса кристаллизации, совершающегося при определенной температуре T_0 , переход в стеклообразное состояние с высокой вязкостью совершается в некотором температурном интервале.

С феноменологической точки зрения различие между кристаллизующимися и легко переохлаждающимися веществами объясняется различным взаимным положением максимумов на кривых $c = c(\Delta T)$ и $\omega = \omega(\Delta T)$, поскольку в целом процесс кристаллизации зависит как от скорости образования зародышей, так и от линейной скорости роста. В случае наложения или близости положений максимумов обеих кривых вещество легко кристаллизуется и его трудно или невозможно получить при охлаждении расплава в аморфном состоянии (металлы). В случае несовпадения максимумов и неперекрывания кривых c и ω вещество легко переходит в стеклообразное состояние и его, наоборот, трудно получить в кристаллическом состоянии (стекло). При частичном перекрывании кривых c и ω в зависимости от скорости охлаждения вещество может быть получено как в аморфном, так и в кристаллическом состоянии (селен).

Кристаллохимическая причина исключительно большой склонности стекла к переходу в аморфное состояние заключается в том, что основным структурным мотивом в стекле является сетка из кремний-кислородных тетраэдров, связанных друг с другом направленными валентными связями атомов кислорода. Образование правильной периодической структуры в этих условиях весьма затруднено. Не только стекло, но и кварц — чистая двуокись кремния — легко может быть получен в аморфном виде (плавленный кварц).

По кристаллизационной способности можно выделить ряд веществ. Хорошо кристаллизующимися веществами являются металлы со структурами типа плотнейших и плотных шаровых упаковок. Металлы с усложненными структурами (цинк, олово, сурьма, селен) обладают большей склонностью к переохлаждению. Большой склонностью к переохлаждению отличается борный ангидрид, построенный из боркислородных треугольников и тетраэдров. Образование небольших кристаллических агрегатов этого вещества на стеклянных стенках сосуда происходит через неделю. Для кристаллизации всей массы требуется несколько месяцев. Многие молекуляр-

ные органические вещества также легко образуют стекла. Кристаллохимическая причина этого заключается в том, что образование правильной кристаллической структуры в этих случаях требует не только периодического расположения центров молекул, но и строго определенной взаимной ориентации молекул в пространстве, отвечающей их ориентации в кристалле.

Террасы и спирали на гранях кристаллов

Исследования морфологии кристаллов показывают, что реальные кристаллы никогда не бывают совершенно плоскими гранями.

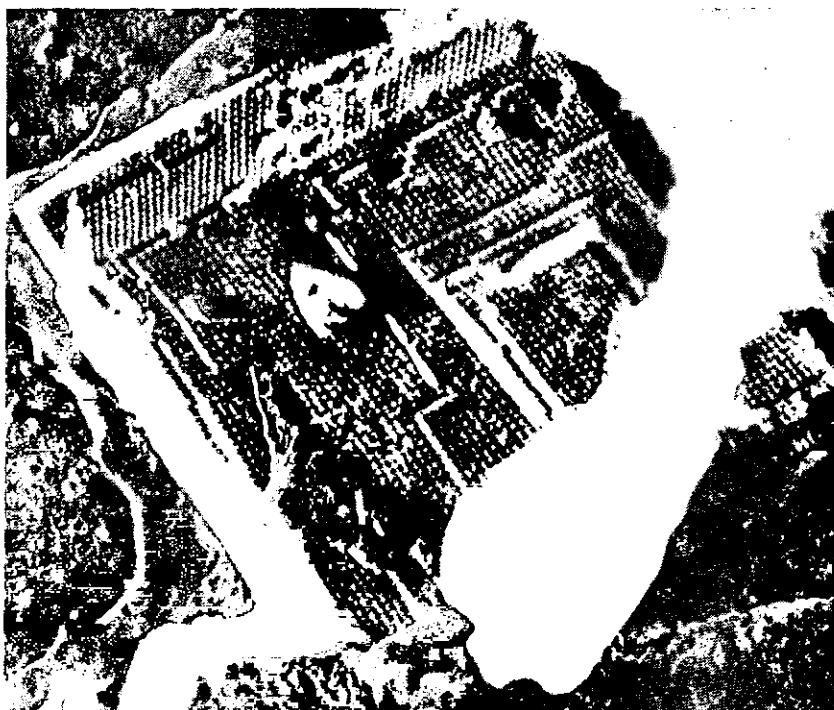


Рис. 216. Ступенчатая форма грани кристалла (см. рис. 66)

В реальных кристаллах встречаются различного вида отклонения от плоскогранности. Эти отклонения и нарушения правильной структуры существенно влияют на ряд свойств кристаллов. Изучение нарушения поверхностей кристаллов позволяет установить характерные черты скульптуры граней и раскрывает важные особенности их роста. Наблюдения за изменениями, происходящими на растущих гранях кристаллов, позволяют более полно и однозначно установить механизм роста.

Наиболее отчетливо скульптура граней выявляется на кристаллах, выросших из газовой фазы или из растворов. Характерным для таких кристаллов является ступенчатое, террасовидное строение (рис. 216). Оно показывает, что рост кристаллов идет последовательными слоями и связан с образованием поверхностных зародышей. При достижении боковых границ кристалла рост данного слоя прекращается. Рост слоя может быть остановлен препятствиями, встречающимися на поверхности кристалла. Г. Г. Ле-

млейн наблюдал интересные формы фронтов роста, и в частности искривления фронтов роста при огибании препятствий и возникновение круговых фронтов роста при прохождении плоского фронта через небольшие отверстия (аналогия с явлением дифракции и возникновением элементарных волн Гюйгенса).

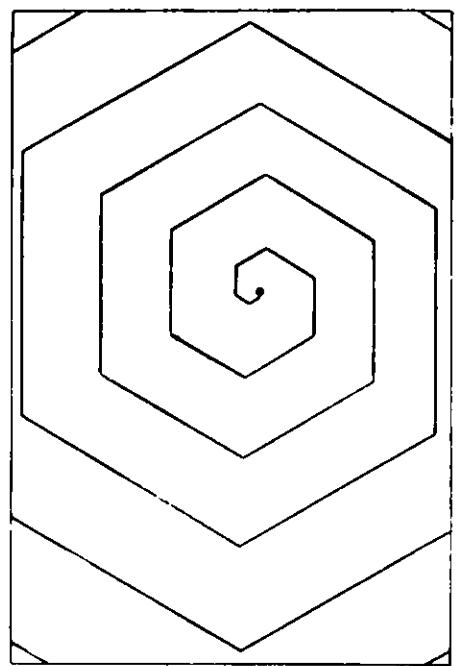
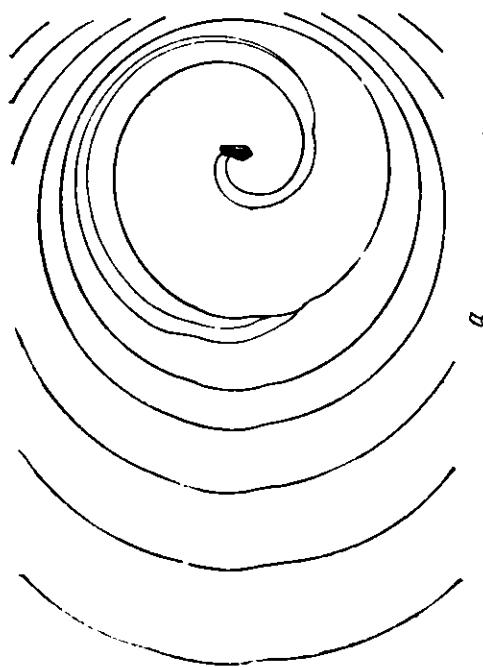
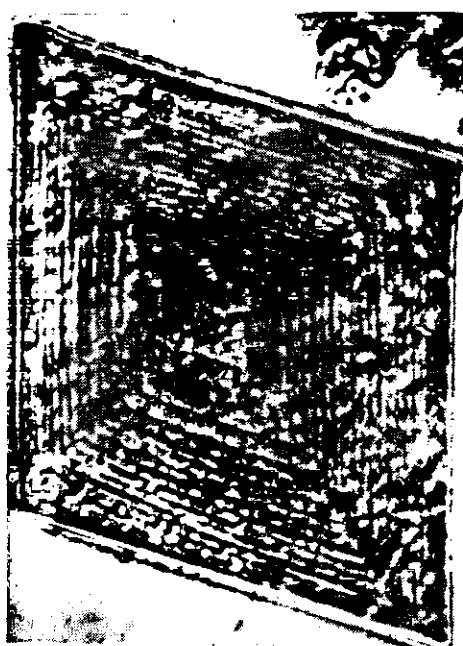
Сравнительно недавно была установлена интересная деталь скульптуры граней кристалла, а именно спиральная форма грани. На рис. 217, *a* показаны круговые спирали на грани кристалла карбида кремния. Большой частью спирали на гранях имеют полигональную форму, передающую симметрию грани. На рис. 217, *b* показана шестиугольная спираль, образовавшаяся на грани кристалла карбида кремния. На рис. 217, *c* изображена ромбовидная спираль для кристалла парафина. На рис. 217, *d* изображена двухходовая прямоугольная спираль, наблюдавшаяся на грани кристалла желтой кровяной соли (см. также рис. 228).

Измерения высот ступенек спиралей, произведенные микроинтерферометрическим методом, главным образом на кристаллах карбида кремния, показали, что эти высоты равны или кратны высоте элементарной ячейки. Спиральная форма грани дает возможность непрерывного роста кристалла. Распространение плоских фронтов роста приводит к повороту спирали, при котором ступенчатость слоев не исчезает. Спиральный рост кристаллов объясняет интересные особенности строения сложных кристаллов (многообразие структурных типов — политипия, возникновение больших периодов — сверхпериодичность), наблюдавшиеся в карбиде кремния, сульфиде цинка, желтой кровяной соли, полевых шпатах и т. д. Образование спиралей на гранях кристаллов наблюдалось для широкого круга веществ с различным химическим составом и с разнообразными физическими свойствами (карбид кремния, желтая кровяная соль, йодид кадмия, берилл, серебро, парафин и др.). Это показывает, что спирали в кристаллах — не случайное явление, а одна из типичных особенностей скульптуры кристаллов. Спиральный рост является важным механизмом роста кристаллов из газовой фазы и растворов.

Поверхностная диффузия атомов

Скорость миграции атомов на поверхности твердого тела — поверхностная диффузия — значительно превышает скорость диффузии атомов внутри твердого тела. Это обусловлено тем, что работа активации диффузии по поверхности в несколько раз меньше работы активации диффузии внутри твердого тела. Опыты подтверждают большую подвижность атомов на поверхности кристаллов. Так, Фольмер, наблюдая рост пластинчатых кристаллов ртути из пара, установил, что, несмотря на то что большинство атомов пара конденсировалось на всей площади грани, а не по периметру грани, рост кристалла происходил не в направлении увеличения толщины пластиинки, а в направлении увеличения площади пластиинки. Это можно объяснить тем, что адсорбированные на поверхности пластинчатого кристалла атомы успевали мигрировать до краев пластиинки, где и продолжался рост кристалла. Наглядный опыт, показывающий роль поверхностной диффузии, был произведен П. И. Лукирским. Для этого опыта был выточен шар из кристалла каменной соли. После отжига в течение нескольких часов при температурах 720—760° С, то есть заметно ниже температуры плавления, можно было наблюдать на сферической поверхности кристалла появление фигур, выявляющих симметрию кристалла. Около выходов осей [100], [110] и [111] образовывались соответственно квадратные, ромбовидные и тригональные фигуры (рис. 218). Образование этих фигур можно объяс-

Рис. 217. Спирати на гранях кристаллов



нить тем, что в результате поверхностной диффузии при нагреве кристалл приблизился к более равновесной форме и из сферического превратился в полиэдрический со ступенчатыми гранями. Отклонение от сферической формы подтверждалось еще следующим. На горизонтальной поверхности отожженный кристалл катился не по прямой, а по зигзагообразной траекто-

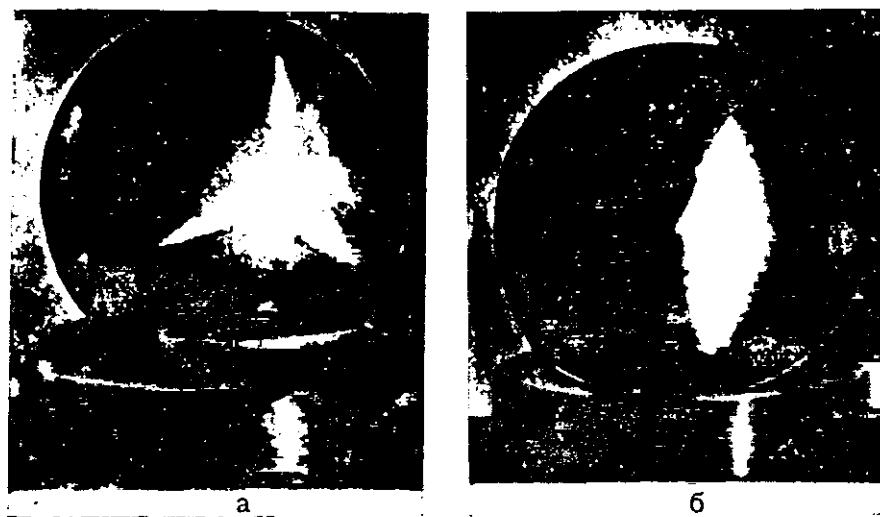


Рис. 218. Фигуры отблеска на поверхности шара из каменной соли по направлению $a - [111]$; $b - [110]$

рии. Изменения линейных размеров кристалла в результате поверхностей диффузии были незначительны и для шара диаметром в 2 см составляли около 10 микрон.

Суммарная скорость кристаллизации

Возьмем систему, находящуюся в определенных условиях переохлаждения. Такой системой может быть расплав или неустойчивая кристаллическая фаза (случай фазовой рекристаллизации или рекристаллизации деформированного металла). В начальный момент времени количество превращенного вещества равно нулю. С течением времени это количество нарастает, пока вся масса неустойчивой фазы не перейдет в устойчивую фазу. Для практики имеет значение знание суммарной скорости превращения, то есть скорости увеличения количества новой фазы в разные моменты времени, а также времени полного превращения t_r .

На рис. 219 сплошные кривые показывают кинетику перекристаллизации γ -в α -железо (по магнитным измерениям). Температура равновесия $a - \gamma$ -железа 906°C . Превращение идет со скоростью, зависящей от степени

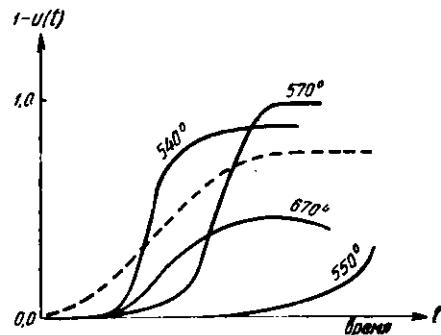


Рис. 219. Суммарная скорость кристаллизации

переохлаждения. В начальные моменты времени скорость превращения мала вследствие малого количества зародышей и малого времени их роста. С увеличением времени скорость превращения бурно нарастает и к концу превращения быстро затухает. Аналогичный S-образный характер имеет и кривая превращения ромбической серы в моноклинную (пунктирная кривая). Затухание кривой превращения на поздних стадиях объясняется столкновением растущих кристаллов друг с другом и со стенками сосуда, вызывающими прекращение роста на общих границах.

§ 2. ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ

Разность свободных энергий кристалл — расплав

Рассмотрим систему, состоящую из расплава и кристалла. Изменение удельных объемных свободных энергий каждой из этих фаз при небольшом переохлаждении $\Delta T = T_0 - T$ можно представить в виде: $\Delta F_A = S_A^e \Delta T$ и $\Delta F_B = S_B^e \Delta T$, где S_A^e и S_B^e — значения энтропий расплава и кристалла в точке кристаллизации. Разность свободных энергий этих фаз

$$\Delta F' = (S_B^e - S_A^e) \Delta T = -\frac{q}{T_0} \Delta T, \quad (\text{XIII},1)$$

где q — скрытая теплота кристаллизации. В формуле (1) учтены только объемные свободные энергии и не принята во внимание поверхностная энергия, что допустимо для достаточно крупного кристалла. Если в переохлажденном расплаве находится такой кристалл, то поскольку его свободная энергия меньше свободной энергии расплава, начнется процесс роста кристалла, продолжающийся до тех пор, пока не закристаллизуется весь расплав. При этом предполагается, что надлежащий отвод тепла обеспечивает необходимую степень переохлаждения.

Условия равновесия для достаточно маленького кристалла существенно меняются благодаря влиянию поверхностной энергии. Для упрощения расчета примем, что кристаллик имеет форму шара радиуса r . С учетом поверхностной энергии и размеров кристалла формула (1) примет вид

$$\Delta F = -\frac{4}{3} \pi r^3 \left(\frac{q \Delta T}{T_0} \right) + 4\pi r^2 \sigma, \quad (\text{XIII},2)$$

где σ — поверхностное натяжение на границе кристалл — расплав.

Работа образования зародышей кристаллизации

Изменение разности свободных энергий кристалл — расплав в зависимости от размера кристалла показано на рис. 220. Для очень маленького кристаллика баланс свободных энергий оказывается положительным за счет второго члена и, следовательно,

такой кристаллик будет неустойчив по отношению к расплаву. Чтобы кристаллик стал более устойчив, чем расплав, его размеры должны превысить некоторую критическую величину r_k , соответствующую максимуму кривой ΔF . Все кристаллики с размерами меньше критического будут плавиться, а с размерами больше критического являются центрами или зародышами кристал-

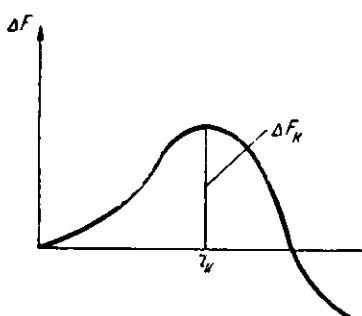


Рис. 220. Работа образования зародыша кристаллизации

лизацii, так как по отношению к ним расплав неустойчив, и такие кристаллки будут расти. Критический размер зародышей кристаллизации находим из условия $\partial(\Delta F) / \partial r = 0$

$$r_k = \frac{2\sigma T_0}{q(T_0 - T)}. \quad (\text{XIII},3)$$

Критический размер зародыша тем меньше, чем больше скрытая теплота превращения и степень переохлаждения и чем меньше поверхностная энергия.

Работа образования зародыша определяется высотой максимума кривой свободной энергии (рис. 220)

$$\Delta F_k = -\frac{8\pi\sigma}{3} r^2 + 4\pi\sigma r^2 = \frac{4}{3} \pi\sigma r^2 = \frac{1}{3} \sigma S. \quad (\text{XIII},4)$$

где S — величина поверхности зародыша. Эта работа равна $\frac{1}{3}$ поверхности энергии зародыша.

Влияние стенок и примесей

Работа образования зародышей новой фазы значительно уменьшается при возникновении зародышей на поверхностях раздела: стенах сосуда или поверхностях частичек

примесей. Рассмотрим образование сферического зародыша ABC (фаза II) на плоской поверхности (фаза III), граничащей с материнской фазой I , питающей зародыш кристаллизации (рис. 221). Работа образования зародыша в случае возникновения его на стенке $R = \frac{1}{3} \sigma S =$

$$= \frac{1}{3} (\sigma_1 S_1 + \sigma_3 S_2 - \sigma_2 S_2), \text{ где } \sigma_1 \text{ — поверхностное натяжение на границе зародыш — питающая фаза } I, \sigma_2 \text{ — то же на границе стенка — питающая фаза } I \text{ и } \sigma_3 \text{ — то же на границе зародыш — стенка. При равновесии } \sigma_2 = \sigma_3 = \sigma_1 \cos \theta. \text{ Площадь поверхности } S_1 \text{ и площадь основания } S_2 \text{ сферического сегмента зародыша}$$

$$S_1 = 2\pi r h = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta), S_2 = \pi r^2 \sin^2 \theta.$$

Отсюда

$$R = \frac{1}{3} \pi r^2 \sigma_1 [2(1 - \cos \theta) - \sin^2 \theta \cos \theta]. \quad (\text{XIII},5)$$

Для краевого угла $\theta = \pi$ (отсутствие смачивания в случае капель) это выражение дает работу образования свободного зародыша внутри гомогенного объема материнской фазы $R = 4\pi r^2 \sigma$. При частичном смачивании $\theta < \pi$ и $R < \Delta F_k$, то есть работа образования зародыша на поверхности раздела меньше работы образования свободного зародыша. При полном смачивании $\theta = 0$ и $R = 0$. В этом случае образование новой фазы (конденсация пара) происходит уже при очень малом пересыщении.

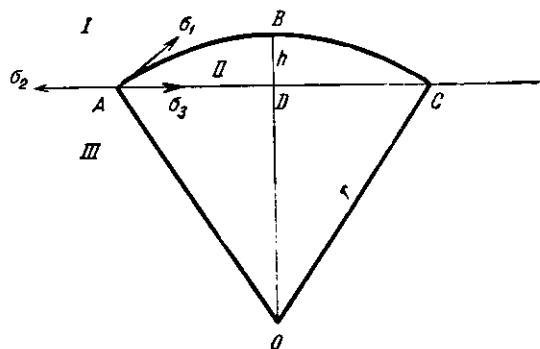


Рис. 221. Образование зародыша на границе раздела фаз

Изложенные рассуждения справедливы в общем и для случая образования кристаллических зародышей. Это разъясняет большую роль стенок и частичек примесей в образовании зародышей. Работа образования зародышей особенно снижается для частиц изоморфных примесей или кристаллических частиц, имеющих с кристаллизующимся веществом сходственное строение по каким-либо граням.

Вероятность флюктуационного образования зародышей

Процесс кристаллизации может начаться двумя путями. Во-первых, путем искусственного внесения или случайного попадания готовых центров кристаллизации (кристаллическая затравка, примеси). Во-вторых, путем самопроизвольного образования зародышей. Работа, необходимая для образования зародышей, производится за счет энергии тепловых флюктуаций. Вероятность образования зародышей определяется выражением

$$e^{-\frac{\Delta F}{kT}} = e^{-\frac{\sigma S}{3kT}} = e^{-\frac{16\pi\sigma^3 T^2}{3kq^2(T_0 - \Delta T)\Delta T^2}}. \quad (\text{XIII},6)$$

При кристаллизации в конденсированных системах (жидкой или твердой фазе) существенное значение имеет увеличение вязкости с понижением температуры вследствие уменьшения диффузии. Температурная зависимость коэффициента диффузии выражается формулой, аналогичной (6) $D = A e^{-\frac{Q}{kT}}$, где Q — энергия активации диффузии. С учетом вязкости системы вероятность образования зародышей определяется формулой

$$c \simeq e^{-\frac{1}{kT}\left\{Q + \frac{1}{3}\pi^2\left(\frac{4\pi T_0}{q(T-T_0)}\right)^2\right\}}. \quad (\text{XIII},7)$$

Условие экстремума этой функции выражается уравнением

$$ax^2(3-x) = Q(x-1)^3,$$

где

$$x = \frac{T_0}{T} \quad \text{и} \quad a = \frac{1}{3}\pi\sigma\left(\frac{4\sigma}{q}\right)^2.$$

Механизм роста кристалла

Возьмем простейшую модель кристалла, построенного из кубических частиц, и учтем взаимодействие только между ближайшими частицами. При достаточно низкой температуре равновесное состояние кристалла определяется минимумом потенциальной энергии взаимодействия, чему соответствует наиболее плотное расположение частиц. Образование на внешней грани ступеньки связано с недостатком частиц для полной застройки грани (рис. 222). При более высокой температуре кристалл будет находиться в динамическом равновесии с паром, имеющим конечную плотность частиц. В результате протекания взаимно компенсирующих процессов конденсации и возгонки строение внешней грани кристалла станет подобно изображенному на рис. 223 и будет непрерывно поддерживаться в «шероховатом» состоянии.

Энергии частиц кристалла, находящихся в различных положениях, различны и пропорциональны числу соседей. Наименее прочно связаны изолированные частицы типа В, находящиеся на грани. При слиянии частиц в группы энергия связи возрастает. На незастроенной грани наиболее

прочно связаны частицы типа А, попадающие в выступ ступенек. При возгонке кристалла в первую очередь будут испаряться изолированные частицы и отдельные группы. Наиболее трудно оторвать частицы с застроенным участком грани, хотя в результате флуктуаций тепловой энергии будет образовываться некоторое количество дырок типа С.

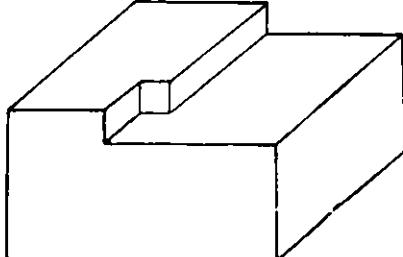


Рис. 222. Последовательность нарастания кристалла

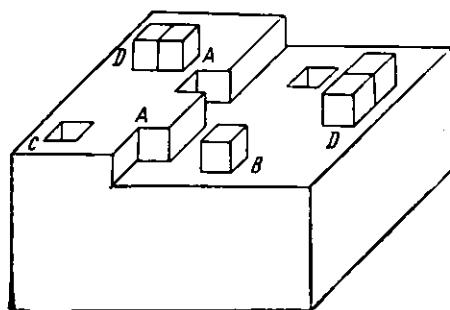


Рис. 223. Схема строения реальной грани кристалла

Частицы, находящиеся на грани кристалла, обладают большой подвижностью (поверхностная диффузия). Поэтому рост кристалла из газовой фазы (или раствора) при данном пересыщении Δp происходит следующим образом. На внешнюю грань кристалла поступает некоторый поток частиц, попадающих в основном в положения В. Эти частицы перемещаются по грани кристалла, имея некоторую среднюю длительность существования. Если за это время частицы успевают достичнуть выступов ступенек, то они там закрепляются, осуществляя рост кристалла путем удлинения ступеньки и ее распространения вдоль грани. Таким образом, грань кристалла растет террасами путем распространения плоских слоев роста. Если в результате роста и заполнения ступенек образовалась полностью застроенная грань (совершенный кристалл), то процесс роста прекращается, так как адсорбированные на такой грани отдельные частицы при неизменной степени пересыщения находятся в состоянии неустойчивого равновесия. Для продолжения роста кристалла необходимо образование новой ступеньки, что связано с возникновением на грани устойчивой группы частиц — двухмерного зародыша (рис. 224).

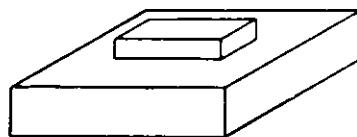


Рис. 224. Двухмерный зародыш на грани кристалла

Вероятность образования двухмерных зародышей

Примем, что зародыш представляет собой остров в виде круга радиуса r . Изменение свободной энергии при образовании такого зародыша

$$\Delta F = -\pi r^2 \sigma + 2\pi r \lambda, \quad (\text{XIII},8)$$

где σ — выигрыш свободной энергии на единицу площади при присоединении молекул к острову и λ — свободная энергия на единицу длины ступеньки. Как и в случае образования трехмерных зародышей, образование двухмерных зародышей связано с затратой работы, идущей на образование

периметра. Из условия минимума ΔF находим критический размер и работу образования двухмерного зародыша

$$\rho_k = \frac{\lambda}{\sigma} \text{ и } \Delta F = \frac{\pi \lambda^2}{\sigma} = \pi \lambda \rho. \quad (\text{XIII},9)$$

Работа образования зародыша равна половине энергии периметра (ступенек) зародыша.

Расчет вероятности образования двухмерных зародышей показывает резкую зависимость этой вероятности от степени пересыщения. Для того чтобы кристаллрос с измеримой в лабораторных условиях скоростью (порядка 1μ в месяц), необходимая степень пересыщения должна быть не менее 25—50%. При больших степенях пересыщения процесс роста не тормозится образованием двухмерных зародышей. При меньших степенях пересыщения вероятность образования зародышей становится ничтожно малой. Опыты по наблюдению роста кристаллов из пара показывают, что этот рост происходит с заметной скоростью при значительно меньших степенях пересыщения (порядка 1%). Теория роста идеального кристалла значительно расходится с опытом.

Отсюда можно сделать вывод, что наблюдаемый на опыте рост кристаллов при малых степенях пересыщения (а именно при этих условиях получаются наиболее правильные и хорошо образованные кристаллы) указывает на то, что реальные кристаллы не являются совершенными. Фрэнк и другие исследователи разработали теорию, использующую механизм роста, при котором имеющаяся ступенька на грани кристалла не исчезает, если даже продвижение фронта ступеньки происходит неограниченно долго. Этот механизм роста связан с образованием на грани кристалла винтовых дислокаций.

Образование винтовых дислокаций и рост спиралей

При небольшом сдвиге одной части кристалла относительно другой (рис. 225) возможно образование ступеньки AB, оканчивающейся в точке B

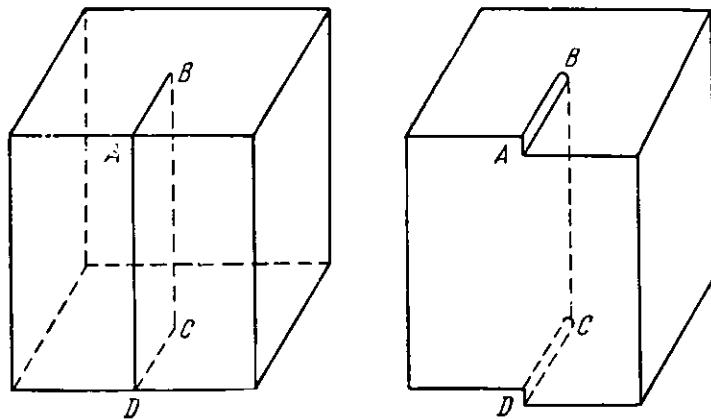


Рис. 225 Образование винтовой дислокации

в пределах грани кристалла. На рис. 226 показана в атомарном масштабе модель подобного дефекта — винтового смещения или винтовой дислокации. При наличии такого дефекта грань перестает быть идеально плоской и получает искривление по спиральной поверхности. В зависимости от на-

правления смещения возможно возникновение либо право-, либо левовинтовых спиральных дислокаций. При малых смещениях с высотами ступеней, равными высоте одной или нескольких элементарных ячеек, отклонение грани кристалла от плоскости будет ничтожно малым, и требуется применение специальных методов наблюдения этих дефектов.

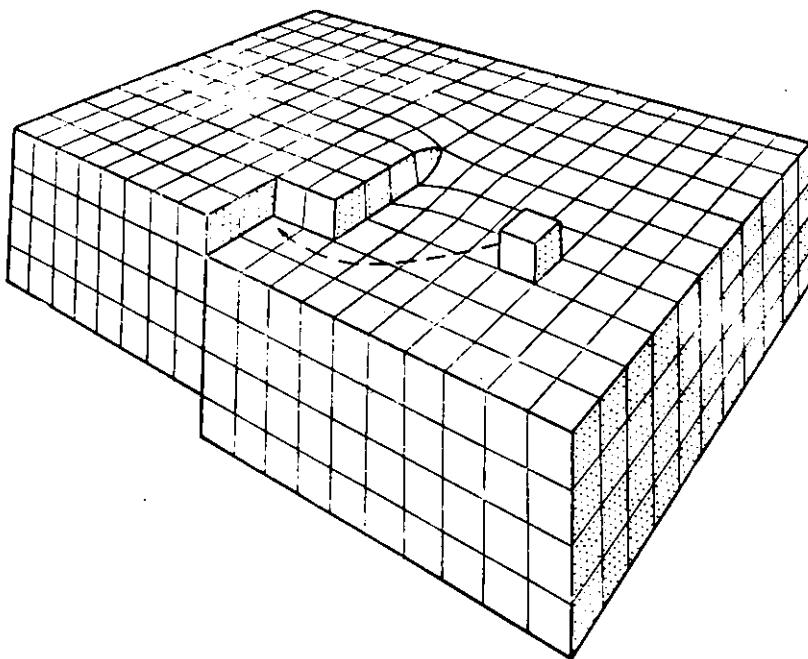


Рис. 226. Модель винтовой дислокации

Имеющаяся в винтовой дислокации на грани кристалла ступенька может непрерывно перемещаться и не исчезает в процессе роста кристалла. Это позволяет объяснить рост кристалла при малых пересыщении. На рис. 227 показано последовательное положение ступеньки 1, 2, 3, 4, 5 и

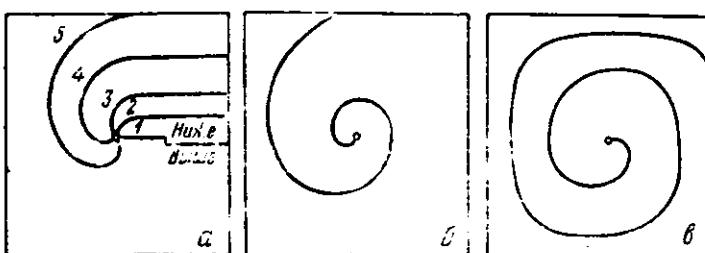


Рис. 227. Возникновение спирали роста

образование спирали роста (б и в). Вначале ступенька перемещается параллельно самой себе. Благодаря большей скорости перемещения ступеньки вблизи оси винтовой дислокации произойдет искривление ступеньки и образование спирали. Ввиду меньшей устойчивости искривленной части ступеньки, скорость фронтального перемещения ее здесь уменьшится, пока не будет достигнуто равновесное состояние, отвечающее такой форме спирали, при которой все ее части перемещаются с одинаковой угловой скоростью.

Круговые спирали возникают в случае независимости скорости роста от кристаллографического направления. Скорость перемещения плоского фронта с радиусом кривизны r определяется формулой

$$v = v_\infty (1 - \rho / \rho_k), \quad (\text{XIII},10)$$

где v_∞ — скорость роста для прямолинейного фронта,

ρ_k — критический радиус кривизны двухмерного зародыша

$$\rho_k = \frac{a\Phi}{2kT \ln \alpha}, \quad (\text{XIII},11)$$

здесь $\alpha = \frac{r}{r_0}$ — степень насыщения, $\frac{1}{2} \Phi = \sigma a$ — энергия связи ближайших соседей, $\sigma = a - 1$, a — межатомное расстояние. При этих условиях форма спирали приближается к архimedовой

$$r = 2\rho_k \theta \quad (\text{XIII},12)$$

с расстояниями между последовательными витками

$$\Delta r = 4\pi\rho_k \quad (\text{XIII},13)$$

и вращающейся с угловой скоростью

$$\omega = \frac{v_\infty}{2\rho_k}. \quad (\text{XIII},14)$$

Полигональные спирали образуются в случае зависимости скорости движения фронта роста v_∞ от кристаллографического направления. При

этом линии фронтов роста располагаются преимущественно параллельно плотно упакованным направлениям на грани кристалла. Более сложные формы рельефа грани образуются при возникновении и взаимодействии нескольких спиралей одинакового или противоположных направлений. На рис. 228, а показано наложение большого числа спиралей одинакового

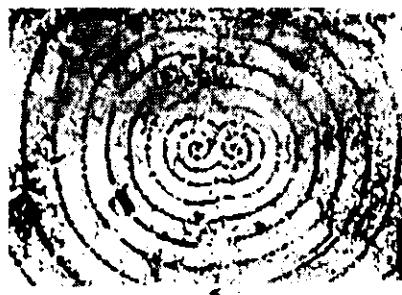


Рис. 228. а — спирали одинакового направления вращения, б — наложение двух спиралей разного направления вращения (карбид кремния)

направления вращения (число спиралей 10^4 на 1 см^2), а на рис. 228, б показана картина взаимодействия двух одинаково развивавшихся спиралей противоположных направлений вращений.

§ 3. КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Рассмотрим изотермический процесс кристаллизации расплава и предположим, что скорость образования зародышей c и линейная скорость роста w зависят только от переохлаждения ΔT .

Теория без учета столкновений растущих кристаллов

Гелер и Закс рассмотрели кинетику процесса кристаллизации при условии независимого роста кристаллов. Пусть в момент времени t образовался один из зародышей. К моменту времени t объем выросшего из него кристалла, предполагая его форму кубической, будет $\varphi = 8w^3(t - \tau)^3$. Обозначим через $u(\tau)$ незакристаллизованную часть единицы объема жидкости в момент времени τ . Тогда за промежуток времени $d\tau$ образуется $dN = cu(\tau) d\tau$ зародышей кристаллизации. Объем этих зародышей к моменту времени t $cu(\tau) d\tau 8w^3(t - \tau)^3$. Суммарный объем всех кристаллов, возникших с момента начала кристаллизации,

$$1 - u(t) = 8cw^3 \int_0^t u(\tau)(t - \tau)^3 d\tau.$$

Отсюда незакристаллизованная часть объема расплава

$$u(t) = 1 - 8cw^3 \int_0^t u(\tau)(t - \tau)^3 d\tau. \quad (\text{XIII},15)$$

Это интегральное уравнение типа Вольтерра. Его решение дается рядом

$$u(t) = 1 - \frac{4p^4 t^4}{4!} + \frac{(4p^4 t^4)^2}{8!} - \dots + \frac{(-4p^4 t^4)^n}{(4n)!}, \quad (\text{XIII},16)$$

где

$$p^4 = 12cw^3. \quad (\text{XIII},17)$$

Это решение можно представить в виде

$$u(t) = \operatorname{ch} pt \cos pt. \quad (\text{XIII},18)$$

Здесь ch — гиперболический косинус.

Физически интересная область решения лежит в пределах $\frac{1}{4}$ периода. При $t = 0$; $u(0) = 1$; при $t = \frac{\pi}{2}$, $u\left(\frac{\pi}{2}\right) = 0$, то есть процесс кристаллизации полностью заканчивается. Отсюда время полной кристаллизации

$$t_r = \frac{\pi}{2p} = \frac{1,57}{p} = \frac{0,85}{\sqrt{12c}}. \quad (\text{XIII},19)$$

Полное число кристаллов в единице объема

$$N_r = c \int_0^{t_r} u(\tau) d\tau = \frac{0,05c}{p}. \quad (\text{XIII},20)$$

Максимальный линейный размер кристаллов

$$l_m = 2wt_r = \frac{\pi w}{p} = \pi \sqrt{\frac{w}{12c}}. \quad (\text{XIII},21)$$

Теоретическая кривая I — и (I), изображающая закристаллизовавшуюся часть объема расплава, показана на стр. 492. Эта кривая медленно нарастает в начальные моменты кристаллизации и резко поднимается в середине и особенно в конце процесса кристаллизации. Начальную ветвь кривой можно согласовать с опытными, но на поздних стадиях процесса кристаллизации наблюдается резкое расхождение, так как опытные кривые имеют S-образный характер.

Как уже указывалось, торможение процесса кристаллизации объясняется тем, что при встрече (столкновении) границ растущих кристаллов рост на этих границах прекращается. К концу процесса кристаллизации большинство кристаллов контактирует друг с другом и выключается из процесса кристаллизации. Столкновения растущих кристаллов не учитываются рассмотренной теорией. Это приближение описывает только начальную стадию процесса кристаллизации, когда число и размеры зародышей малы и их суммарный объем не превышает 15—20% всего общего объема. Б. В. Старк, И. Л. Миркин и А. Н. Романский исследовали кинетику кристаллизации графически на двухмерных моделях и получили S-образные кривые для суммарной поверхности двухмерного «кристаллического вещества».

Теория с учетом столкновений растущих кристаллов

А. Н. Колмогоров разработал теорию кинетики кристаллизации для трехмерного случая с учетом встреч граници растущих кристаллов. Пусть

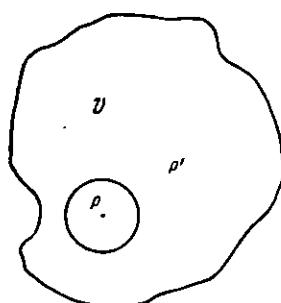


Рис. 229. К расчету вероятности столкновения границ кристаллов при росте

дан объем V расплава (рис. 229). Возьмем произвольную точку P и рассчитаем вероятность $q(t)$ того, что эта точка к моменту времени t не попадет внутрь закристаллизованного объема. Рассмотрим какую-либо другую точку P' . Если в момент $\tau < t$ в точке P' образуется зародыш, то за время $(t - \tau)$ он распространится на $w(t - \tau)$, и если $w(t - \tau) > \overline{PP'}$, то точка P будет захвачена растущим кристаллом. Следовательно, опасный объем вокруг точки P $V(\tau) = \frac{4}{3} \pi w^3 (t - \tau)^3$. Возьмем настолько малую единицу времени, чтобы $c \ll 1$. Вероятность образования зародышей в рассматриваемом объеме $c\Delta t$. Вероятность того, что за этот промежуток времени зародыши внутри опасного объема не образуются, равна

$$1 - cv(\tau) \Delta t.$$

Разобъем промежуток времени t на интервалы $\Delta \tau$: $t = n\Delta \tau$, $\tau_i = i\Delta \tau$. Тогда вероятность того, что точка P за время t не будет захвачена кристаллами, выражается произведением вероятностей

$$q(t) = \prod_{i=1}^n [1 - cv(i\Delta \tau) \Delta \tau]. \quad (\text{XIII},22)$$

Отсюда

$$\ln q(t) = \sum_{i=1}^n \ln [1 - cv(i\Delta \tau) \Delta \tau] = - \sum_{i=1}^n cv(\tau) \Delta \tau = -c \int_0^t v(\tau) d\tau = -c\Omega.$$

Так как незакристаллизованная часть объема равна рассматриваемой вероятности, то

$$u(t) = q(t) = e^{-c^2},$$

$$\Omega = \int_0^t v(\tau) d\tau = 8w^3 \int_0^t (t-\tau)^3 d\tau = 2w^3 t^4,$$

$$u(t) = e^{-2cw^3 t^4} = e^{-\frac{pt^4}{6}}. \quad (\text{XIII}, 23)$$

Первые два члена разложения этой функции в ряд совпадают с соответствующими членами ряда (16). Для полного окончания процесса кристаллизации по (23) необходимо неограниченно долгое время. Если принять за время практического конца кристаллизации t_r — время, в течение которого успеет закристаллизоваться 0,999 исходного объема маточной фазы, то

$$t_r = \frac{2,54}{p} = \frac{1,37}{\sqrt[4]{cw^3}}. \quad (\text{XIII}, 24)$$

Число кристаллов после окончания кристаллизации

$$N(t) = N(\infty) = c \int_0^\infty u(\tau) d\tau = c \int_0^\infty e^{-\frac{pt^4}{6}} dt = \frac{\sqrt{6}c}{4!p} = \frac{0,065c}{p}.$$

Значение данного интеграла находим из общей формулы *

$$\int_0^\infty e^{-wt^n} t^z dt = \frac{1}{z+1} \frac{\frac{z+1}{n}!}{w \frac{z+1}{n}}, \quad (w > 0; n > 0; z > -1).$$

Задачи

1. Найти температуру максимума кривой скорости образования зародышей $c = c(T)$.
2. Определить критический размер и работу образования зародышей при кристаллизации а) воды, б) меди.
3. Найти решение уравнения кинетики кристаллизации без учета столкновений растущих кристаллов.
4. а) Сравнить кинетику кристаллизации без учета $u_I(t)$ и с учетом $u_{II}(t)$ столкновений кристаллов, б) найти время полной кристаллизации t_r , в) найти полное число кристаллов к концу кристаллизации.
5. Найти уравнение кинетики кристаллизации для двухмерного случая с учетом столкновений растущих двухмерных кристаллов.
6. Методом анализа размерностей найти связь величин, определяющих кинетику кристаллизации, для а) трехмерного случая, б) двухмерного случая.
7. Полагая, что скорость роста зародыша зависит от его размеров и пропорциональна разности свободных энергий зародыш — расплав, найти а) линейную скорость роста w , б) объемную скорость роста v_r .
8. Рассмотреть кинетику кристаллизации для случая, когда в начальный момент имеется c_0 зародышей (на 1 см^3 расплава) и, кроме того, со скоростью s образуются новые зародыши
9. Зная N_r и t_r , определить кинетические параметры c и w .**

* Е. Янке, Ф. Эмде. Таблицы функций. ГИТТЛ, М.—Л., 1948, стр. 110.

** Для числовых расчетов c и w можно воспользоваться данными рентгенографических измерений N_r и t_r для рекристаллизации меди и α -латуней, приведенными в статье Г. С. Жданова в «Сборнике работ по металлообработке и сплавам». ОНТИ СССР, М.—Л., 1937, стр. 83.

ГЛАВА XIV
ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

§ 1. ТЕПЛОЕМКОСТЬ КРИСТАЛЛОВ. ОПЫТНЫЕ ДАННЫЕ

Теплоемкость c_p и c_v

Теплоемкость c характеризует изменение внутренней энергии тела E с температурой

$$c = \frac{dE}{dT} = \varphi(p, v, T). \quad (\text{XIV}, 1)$$

Расследование связи между p , v и T , устанавливаемой уравнением состояния тела $f(p, v, T) = 0$, теплоемкость зависит только от двух термодинамических параметров и графически изображается некоторой поверхностью. Наиболее важны два плоских сечения этой поверхности при $v = \text{const}$ и при $p = \text{const}$, определяющих теплоемкость при постоянном объеме c_v и теплоемкость при постоянном давлении c_p .

$$c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \quad \text{и} \quad c_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p. \quad (\text{XIV}, 2)$$

Теоретически легче вычислить теплоемкость c_v . Однако в связи с тем, что при нагревании твердых и жидких тел трудно сохранять постоянство объема, на опыте измеряют c_p . При изобарическом нагревании тела затрачивается дополнительная энергия на работу расширения, равная $\int pdv$. Поэтому $c_p > c_v$. Разность теплоемкостей определяется термодинамическим соотношением

$$c_p - c_v = \frac{\alpha^2 v T}{\chi}, \quad (\text{XIV}, 3)$$

где α — объемный коэффициент теплового расширения, χ — коэффициент всестороннего сжатия, v — объем одного грамм-моля и T — температура тела. В табл. 64 приведены значения атомных теплоемкостей для некоторых металлов.

Таблица 64
Атомные теплоемкости некоторых металлов

Металл	T, °C	c_p	c_v	T, °C	c_p	c_v	T, °C	c_p	c_v
Cu	20	5,8	5,65	500	6,7	6,2	1000	7,5	6,5
Ag	20	6,0	5,75	500	6,7	6,0	900	7,3	6,1
Au	20	6,15	5,8	500	6,7	6,0	1000	7,4	6,1
Pt	20	6,1	5,95	500	6,8	6,4	1600	7,45	6,65
Pb	20	6,35	5,9	500	7,3	6,4	—	—	—

С повышением температуры разность $c_p - c_v$ растет и достигает значений $\sim 1 \text{ кал/град\cdotг-атом}$. При низких температурах $c_p - c_v \rightarrow 0$.

Энергия и теплоемкость классического вибратора

Частицы в твердом теле совершают колебательные движения около положений равновесия. Амплитуды и энергия этих колебаний растут с повышением температуры. При небольших амплитудах колебания можно считать гармоническими. Полная энергия вибратора равна сумме кинетической и потенциальной энергий $E = K + U$. Средние значения этих энергий за период одного колебания одинаковы $K = U$, следовательно, $E = 2K$, тогда как для идеального газа $E = K$. Удвоение тепловой энергии кристалла по сравнению с энергией одноатомного газа означает удвоение числа степеней свободы. По классической теории на каждую степень свободы, независимо от химической природы и массы вибратора, приходится одинаковая тепловая энергия $\frac{1}{2} kT$. Полная энергия трехмерного осциллятора равна $3kT$, а теплоемкость $3k$. Полная тепловая энергия кристалла, содержащего N атомов, при температуре T будет

$$E = 6 \cdot \frac{1}{2} kT \cdot N = 3kNT. \quad (\text{XIV}, 4)$$

Отсюда для теплоемкости кристалла получаем

$$c_v = \frac{dE}{dT} = 3kN. \quad (\text{XIV}, 5)$$

Классическая теория приводит к независимости теплоемкости кристаллов (так же как и идеальных газов) от температуры. Численное значение теплоемкости для однокомпонентных кристаллов при расчете на грамм-атом

$$c_v = 3R = 6 \frac{\text{кал}}{\text{г-атом}\cdot\text{град}} \quad (\text{XIV}, 6)$$

и для кристаллов соединений при расчете на моль

$$c_v = 3R \cdot n = 6n \frac{\text{кал}}{\text{моль}\cdot\text{град}}, \quad (\text{XIV}, 7)$$

где n — общее число частиц в химической формуле соединения.

Закон Дюлонга — Пти и Неймана — Коппа

Атомные теплоемкости большинства металлов, как было установлено Дюлонгом и Пти (1819) задолго до развития кинетической теории, близки к $6,2 \text{ кал/град\cdotг-атом}$ (табл. 64), что соответствует теоретическому значению. В табл. 65 приведены значения молярных теплоемкостей и соответствующих атомных паяв теплоемкостей для некоторых соединений.

Таблица 65

Молярные теплоемкости некоторых соединений
при комнатной температуре

Кристаллическое соединение	NaCl	CuS	AgCl	Ag ₂ S	CuCl ₂	PbCl ₂
Молярная теплоемкость	12,3	11,9	13,1	18,6	18,6	18,5
Атомный пай теплоемкости	6,2	6,0	6,6	6,2	6,2	6,2

Как было показано Нейманом (1831) и Коппом (1863), молярные теплоемкости соединений равны суммам атомных теплоемкостей содержащихся в них элементов. Молярные теплоемкости соединений состава AB близки к 12 кал/град·моль, соединений состава AB_2 — к 18 кал/град·моль и т. д. Однако при высоких и особенно при низких температурах наблюдаются значительные отступления от закона Дюлонга и Пти и его обобщения, данного Нейманом и Коппом. Так, для кристалла алмаза, теплоемкость которого при 830°C равна 5,15 кал/град·г-атом, уже при комнатной температуре наблюдается падение теплоемкости до 1,46 кал/град·г-атом.

Температурная зависимость теплоемкости

При понижении температуры до комнатной теплоемкость металлов убывает (табл. 64). При приближении к температуре абсолютного нуля теплоемкости металлов и всех твердых тел вообще стремятся к нулю: $c_v \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$ (рис. 230). Значения теплоемкости различных веществ (алмаз, алюминий, серебро, хлористый калий и др.) довольно хорошо ложатся на одну кривую, если выбрать для каждого вещества индивидуальную единицу измерения температуры θ и значения теплоемкости относить к одному атомному паю. Характеристическая для каждого вещества температура θ определяет границу области температур, в которой наблюдается значительное отклонение от закона

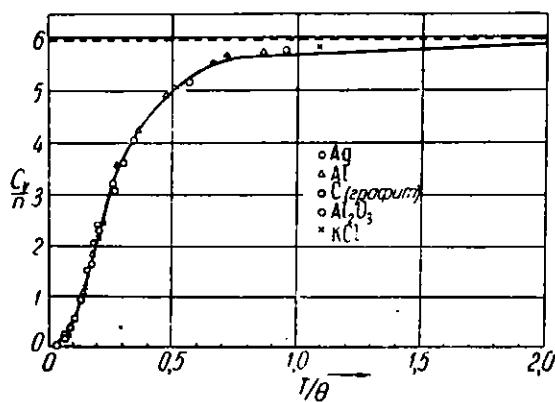


Рис. 230. Температурная зависимость теплоемкости твердых тел

Дюлонга и Пти. При низких температурах кривая теплоемкости с достаточной точностью аппроксимируется законом T^3 . В табл. 66 приведены значения характеристических температур некоторых веществ, определенные из закона T^3 .

Таблица 66
Характеристические температуры

Металл	$\theta, ^\circ\text{K}$	Металл	$\theta, ^\circ\text{K}$	Соединение	$\theta, ^\circ\text{K}$
Be	1000	Cu	315	NaCl	281
Mg	290	Ag	215	KCl	227
Zn	250	Au	170		
Cd	172			CaF_2	474
Hg	96	Fe	420		
		W	310		

От идеализированной кривой рис. 230 в ряде случаев наблюдаются большие или меньшие отступления. При высоких температурах атомная

теплоемкость металлов имеет значения, превышающие 6 кал/град·моль. Эти отступления особенно велики для переходных металлов. Так, атомная теплоемкость железа при 300° С возрастает до 7,82, а при 600° С — до 10,53 кал/град·моль. На рис. 231, а показана кривая атомной теплоемкости никеля, стремящаяся при высоких температурах к значению 9 кал/град·моль. При очень низких температурах в металлах наблюдается отклонение от закона T^3 и замена его на закон T . На рис. 231, б изображен низкотемпературный участок кривой теплоемкости никеля, показывающий линейное изменение теплоемкости в области температур $T < 6^\circ \text{K}$. В этой области для никеля

$$c_v = 0,001744T. \quad (\text{XIV.8})$$

Экстраполяция линейного закона в область высоких температур показывает, что при 1000° К соответствующая этому закону часть теплоемкости составляет 1,7 кал/град·моль. Этот факт, а также разница теплоемкостей $c_p - c_v$ могут объяснить повышенное значение теплоемкости никеля при высоких температурах по сравнению со значением, определяемым законом Дюлонга и Пти.

Добавочный пик на кривой теплоемкости никеля при 630° К связан с ферромагнитным превращением в точке Кюри. Подобные пики наблюдаются также в случае изменения атомной упорядоченности в сплавах, при нарушении ориентации молекул в молекулярных кристаллах и т. д. Пики на кривых теплоемкостей обычно указывают на различного рода фазовые превращения и существенны для обнаружения этих превращений в твердых телах.

Теплоемкость и структура кристаллов

В кристаллах с резко выраженной анизотропией структуры и сил связей колебания атомных вибраторов анизотропны. Анизотропия вибратора проявляется в анизотропии частот колебаний. Только в координационном кристалле частицы можно считать изотропными вибраторами, частоты колебаний которых по трем координатным осям одинаковы $v_1 = v_2 = v_3$. В слоистом кристалле частоты колебаний v_1 и v_2 , параллельных слоям структуры, одинаковы и значительно больше частоты колебания v_3 , перпендикулярного к плоскости слоя $v_1 = v_2 \gg v_3$. В цепочечном кристалле частота колебания v_1 , параллельного оси цепочки, больше частот колебаний v_2 и v_3 в перпендикулярных направлениях $v_1 \gg v_2 = v_3$.

В молекулярном кристалле следует различать частоты собственно молекулярных колебаний v_m и частоты внутримолекулярных колебаний v_A . В первом случае молекулы колеблются как целое, во втором случае речь идет о колебаниях отдельных атомов внутри молекул. Частоты внутримолекулярных колебаний значительно выше частот колебаний молекул $v_A \gg v_m$. Различие в характере колебаний частиц в структурах различного типа проявляется в особенностях температурной зависимости теплоемкости кристаллов.

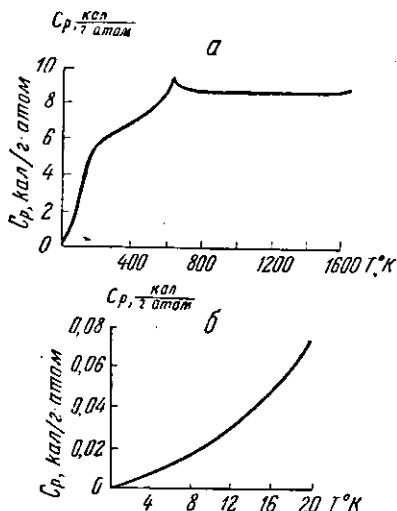


Рис. 231. а — кривая теплоемкости никеля; б — то же низкотемпературный участок

Теплоемкость слоистых и цепочечных кристаллов

Как показал В. В. Тарасов (1945), ход теплоемкости слоистых и цепочечных кристаллов при низких температурах должен отличаться от закона T^3 , справедливого для кристаллов с координационным типом структуры. Для предельных случаев слоистых и цепочечных структур, когда можно пренебречь взаимодействием и гибкостью слоев и цепочек, при низких температурах должны быть справедливы квадратичный и линейный законы: T^2 и T . Экспериментальные данные для слоистых кристаллов мышьяка и сурьмы при низких температурах хорошо укладываются на кривую, отвечающую T^2 , а для цепочечного кристалла селена показывают приближение к линейному закону.

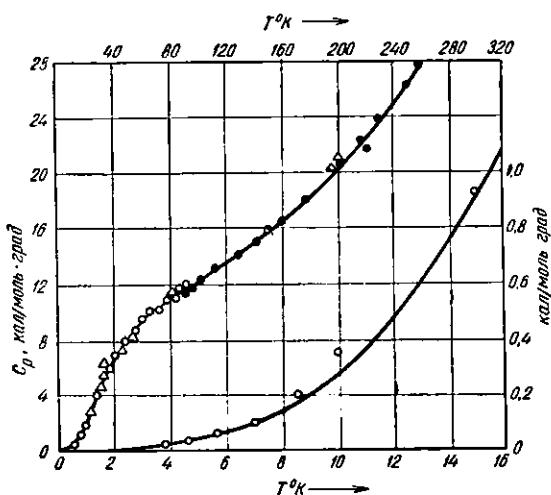


Рис. 232. Температурная зависимость теплоемкости бензола

нию молекулярных колебаний в кристалле. Дополнительное возрастание теплоемкости при температурах выше 80°K связано с возбуждением внутримолекулярных колебаний. Насыщение этих колебаний происходит при высокой характеристической температуре, выходящей за пределы температурного интервала, показанного на рисунке.

§ 2. ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ ТЕПЛОЕМКОСТИ КРИСТАЛЛОВ

Энергия и теплоемкость квантового вибратора

Резкий спад теплоемкости твердых тел при низких температурах вызывается нарушением классического принципа равномерного распределения тепловой энергии по степеням свободы. Это нарушение обусловлено квантовой природой атомных вибраторов (Эйнштейн, 1907). Энергетический спектр квантованного вибратора (I, 145) $\epsilon_n = nhv$ состоит из системы равноотстоящих уровней (нулевую энергию вибратора при расчетах теплоемкости можем не принимать во внимание). Собственная частота колебаний атомов в твердом теле $v \approx 10^{13} \text{ сек}^{-1}$ соответствует частоте колебаний в инфракрасной области. Величина ступени энергетической лестницы атомного вибратора $h\nu = 6 \cdot 10^{14} \text{ эрг}$. При температуре $T = 300^{\circ}\text{K}$ средняя тепловая энергия $kT = 4 \cdot 10^{14} \text{ эрг}$ сравнима по порядку величины с энергией кванта вибратора. При температурах, близких к комнатным, почти все вибраторы будут возбуждены и насыщены тепловой энергией в соот-

Теплоемкость молекулярных кристаллов

Сложную температурную зависимость теплоемкости молекулярного кристалла показывает кривая теплоемкости для бензола (рис. 232). Участок кривой при низких температурах, показанный отдельно на рисунке справа, соответствует закону с низкой характеристической температурой. Эта часть кривой отвечает за возбужде-

в соответствии с принципом равномерного распределения. При низких температурах средняя тепловая энергия kT настолько мала $kT < \hbar\nu$, что ее недостаточно для возбуждения тепловых колебаний вибраторов. Большинство вибраторов будет находиться на нулевом энергетическом уровне $E_0 = \frac{1}{2} \hbar\nu$ и совершать нулевые, нетепловые колебания. Термически возбуждена будет лишь небольшая часть атомных вибраторов. Средняя энергия вибратора меньше kT . Поэтому при низких температурах теплоемкость квантованного вибратора должна быть меньше теплоемкости классического вибратора. Для определения температурной зависимости теплоемкости вычислим среднюю энергию квантованного вибратора.

Среднюю энергию находящейся в тепловом равновесии квантовой системы с дискретным энергетическим спектром $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_n$ можно определить следующим образом. Относительная вероятность нахождения системы в n -м состоянии с энергией ϵ_n пропорциональна множителю Больцмана $e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}$. Вероятность этого состояния, нормированная к единице, будет

$$p_n = \frac{e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}}{\sum_n e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}}. \quad (\text{XIV}, 9)$$

Величина, стоящая в знаменателе (9)

$$\sum_n e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}, \quad (\text{XIV}, 10)$$

называется суммой состояний системы. Средняя энергия системы

$$\epsilon_{cp} = \sum_n p_n \epsilon_n = \frac{\sum_n \epsilon_n e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}}{\sum_n e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}}. \quad (\text{XIV}, 11)$$

Это выражение можно представить в виде

$$\epsilon_{cp} = -\frac{d}{d(\frac{1}{kT})} \ln \left(\sum_n e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}} \right), \quad (\text{XIV}, 12)$$

показывающем, что средняя энергия системы равна производной, взятой со знаком минус по обратной величине температуры от суммы состояний. В вырожденной системе отдельным уровням энергии отвечает несколько состояний. Сумму состояний в этом случае можно записать в виде:

$$\sum_n g_n e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}, \quad (\text{XIV}, 13)$$

где g_n — кратность вырождения уровня ϵ_n . Средняя энергия вырожденной системы определяется формулой

$$\epsilon_{cp} = -\frac{d}{d(\frac{1}{kT})} \ln \left(\sum_n g_n e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}} \right), \quad (\text{XIV}, 14)$$

представляющей собой обобщение формулы (12).

Сумма состояний для вибратора, представляющего собой невырожденную систему, вычисляется по формуле (10), в которой полагаем $\varepsilon_n = nh\nu$. Обозначая

$$x = \frac{h\nu}{kT}, \quad (\text{XIV, 15})$$

получим

$$\sum_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} = \sum_n e^{-nx} = \frac{1}{1 - e^{-x}}.$$

Вводя это значение суммы состояний в (12), найдем

$$\epsilon_{cp} = -\frac{d}{d(\frac{1}{kT})} \ln \frac{1}{1 - e^{-x}} = -h\nu \frac{d}{dx} \ln \frac{1}{1 - e^{-x}} = \frac{h\nu}{e^x - 1}.$$

Заменяя x его значением из (15), для средней тепловой энергии квантованного вибратора получим

$$\epsilon_{cp} = \frac{h\nu}{\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}} = kT \frac{\frac{h\nu}{kT}}{\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}}. \quad (\text{XIV, 16})$$

При высоких температурах ($kT > h\nu$) $\epsilon_{cp} \approx kT$ равно значению энергии классического вибратора. При низких температурах в знаменателе (16) можно пренебречь единицей, тогда получим

$$\epsilon_{cp} = h\nu e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (kT < h\nu). \quad (\text{XIV, 17})$$

При низких температурах энергия квантованного осциллятора спадает по закону, определяемому экспоненциальным множителем и асимптотически стремится к нулю $\epsilon_{cp} \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$.

Дифференцируя (16) по температуре и умножая на 3, получим формулу для теплоемкости трехмерного квантованного вибратора

$$c_a = \frac{d\epsilon_{cp}}{dT} = 3k \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{-\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^2} = 3kf_E(x), \quad (\text{XIV, 18})$$

где $f_E(x)$ — функция теплоемкости Эйнштейна. При низких температурах

$$c_a = 3k \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (kT < h\nu) \quad (\text{XIV, 19})$$

спад теплоемкости определяется в первую очередь экспоненциальным множителем. При $T = 0$; $c_a = 0$. Переход от высокотемпературной области, в которой справедлив классический закон, к низкотемпературной области, в которой проявляется квантовая природа атомных вибраторов, определяется равенством тепловой энергии kT и энергии кванта вибратора $h\nu$. Отсюда находим характеристическую температуру по Эйнштейну θ_E

$$k\theta_E = h\nu. \quad (\text{XIV, 20})$$

Собственная частота вибратора (I,130) $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\alpha}{m}}$. Поэтому при постоянстве коэффициента квазиупругой силы α , характеристическая температура должна убывать с возрастанием массы вибратора, что качественно согла-

суется с опытом (табл. 66, ряды Be — Hg, Cu — Au). Исключительно высокое значение характеристической температуры алмаза $\theta = 2000^\circ$ К, превышающее характеристическую температуру берилля несмотря на то, что масса атома берилля меньше массы атома углерода, объясняется большой прочностью связи в кристалле алмаза (α имеет большое значение).

Энергия и теплоемкость системы свободных вибраторов

Возьмем систему из N свободных вибраторов, колеблющихся с одинаковой частотой v . Вибрационная энергия этой системы равна

$$E = 3N\varepsilon_{cp}, \quad (\text{XIV}, 21)$$

а молярная вибрационная теплоемкость

$$c_v = 3Rf_E(x). \quad (\text{XIV}, 22)$$

Характеристическая температура определяется формулой (20). Формулы (20) — (22) применимы, строго говоря, к газу вибраторов. При полном расчете энергии газа следует учитывать энергию поступательного движения вибраторов. Применение этих формул к кристаллу возможно лишь в качестве первого приближения. Несмотря на крупные успехи теории теплоемкости твердых тел Эйнштейна, в количественном отношении она не согласуется с опытом. Для низких температур вместо закона T^3 эта теория показывает экспоненциальную зависимость и более быстрый спад теплоемкости, чем это имеет место в действительности.

Энергия и теплоемкость системы связанных вибраторов

Молекулы и кристаллы представляют собой системы взаимосвязанных вибраторов. Возбуждение колебаний одного из вибраторов системы при наличии связи вызывает колебания в соседних вибраторах и дальнейшее распространение в системе волны колебаний. В кристалле скорость распространения этих волн равна скорости звука. При термическом возбуждении вибраторов и тепловом равновесии в системе устанавливается стационарное состояние колебаний, представляющее собой суперпозицию стоячих волн. Энергия упругих волн, возбужденных тепловым движением, определяет теплосодержание, а ее температурная зависимость — теплоемкость кристалла.

Наиболее существенное отличие системы связанных вибраторов от системы свободных вибраторов (вырожденная система) заключается в расщеплении частот колебаний, что приводит к снятию вырождения. Вместо монокроматической частоты v_0 , характеризующей колебания свободных вибраторов, в системе связанных вибраторов возникает спектр частот v_i . В дискретной системе этот спектр образуют частоты нормальных колебаний, а в сплошном упругом теле — частоты собственных колебаний.

1. М о л е к у л а. Спектр колебаний молекул является дискретным и состоит из сравнительно небольшого набора частот v_i , число которых определяется числом атомов в молекуле. Внутренняя энергия молекулы определяется формулой

$$E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_{cp}(v_i) = \sum_{i=1}^n \frac{\hbar v_i}{e^{\frac{h v_i}{kT}} - 1}, \quad (\text{XIV}, 23)$$

которая при $v = \text{const}$ и $\epsilon_{cp} = \text{const}$ переходит в формулу (21) для вырожденной системы. Производная от (23) по T дает вибрационную часть теплоемкости. Для грамм-моля получим

$$c_M = R \sum_{i=1}^n \left(\frac{\hbar v_i}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar v_i}{kT}}}{\left(e^{\frac{\hbar v_i}{kT}} - 1 \right)^2}. \quad (\text{XIV},24)$$

Кристалл. Кристаллы являются системами с большим числом степеней свободы, спектр колебаний которых охватывает широкий диапазон частот от $v_{\min} \sim 10^4 \text{сек}^{-1}$ до $v_{\max} \approx 10^{13} \text{сек}^{-1}$. Низкочастотная часть этого спектра простирается в акустическую область, а высокочастотная — в инфракрасную область. Спектр кристалла можно считать квазинепрерывным. Распределение частот в спектре определяется функцией плотности состояний $q(v)$. Число колебаний в интервале частот от v до $v + dv$ равно $q(v)dv$. Плотность состояний в спектре быстро растет с возрастанием частоты. Поэтому без большой погрешности можно считать спектр начинающимся от $v_{\min} = 0$. Со стороны высоких частот спектр ограничен максимальной частотой v_m , значение которой можно определить из соотношения

$$\int_0^{v_m} q(v) dv = 3N. \quad (\text{XIV},25)$$

Внутреннюю энергию кристалла удобно представить в интегральной форме

$$E = \int_0^{v_m} \epsilon_{cp} q(v) dv = \int_0^{v_m} \frac{\hbar v}{e^{\frac{\hbar v}{kT}} - 1} q(v) dv. \quad (\text{XIV},26)$$

Теплоемкость получим дифференцированием (25) по температуре

$$c_v = k \int_0^{v_m} \left(\frac{\hbar v}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar v}{kT}}}{\left(e^{\frac{\hbar v}{kT}} - 1 \right)^2} q(v) dv. \quad (\text{XIV},27)$$

Характеристическая температура θ_m определяется формулой (20), в которой частоту v принимаем равной максимальной частоте v_m

$$k\theta_m = \hbar v_m. \quad (\text{XIV},28)$$

Для определения энергии и теплоемкости кристалла по формулам (26) и (27) нужно знать функцию $q(v)$. Основной задачей теории теплоемкости твердых тел является определение спектра частот v , то есть определение вида функции $q(v)$, плотности состояний упругих колебаний и границы спектра v_m .

Энергия и теплоемкость сплошного твердого тела

В теории теплоемкости Дебая (1912) кристалл рассматривается как сплошное изотропное твердое тело. Распространение волн в однородной среде описывается волновым уравнением

$$\nabla^2 u_i = \frac{1}{c_i^2} \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} \quad (i = l, t), \quad (\text{XIV},29)$$

где $u_i = u_i(x, y, z, t)$ — смещения точек среды, c_i — скорость распространения волн. В твердом теле возможно распространение продольных l и поперечных t упругих волн. Скорости распространения этих волн определяются плотностью ρ и упругими свойствами среды

$$c_l = \sqrt{\frac{E}{\rho}}, \quad c_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}, \quad (\text{XIV},30)$$

где E — модуль Юнга, G — модуль сдвига. Как показывают формулы (30) скорость распространения волн в сплошной среде не зависит от частоты и одинакова как для длинных, так и для коротких волн. Для нахождения внутренней энергии и теплоемкости твердого тела нужно знать спектр его упругих колебаний. Простейшим является спектр колебаний одномерного тела — стержня.

1. Спектр собственных колебаний стержня. Возьмем упругий стержень длины L , жестко закрепленный на концах в точках $x_1 = 0$ и $x_2 = L$. Решение уравнения (29) для этого случая имеет вид

$$u_i(x, t) = A_n \sin \frac{n\pi x}{2L} \sin 2\pi v_n(i) t, \quad (n = 1, 2, 3, \dots; i = l, t), \quad (\text{XIV},31)$$

где n — номер гармоники, A_n — амплитуда и $v_n(i)$ — частота гармоники. Собственные колебания стержня представляют собой систему стоячих волн. Стоячая волна образуется при условии, если по длине стержня укладывается целое число полуволн n :

$$n \frac{\lambda_n}{2} = L.$$

Это условие можно записать в виде

$$\sigma_n = \frac{1}{\lambda_n} = \frac{n}{2L}, \quad (\text{XIV},32)$$

где σ_n — волновое число. Частота колебаний определяется соотношением

$$v_n(i) = \frac{c_i}{\lambda_n} = \sigma_n c_i = \frac{c_i}{2L} n \quad (i = l, t). \quad (\text{XIV},33)$$

Полное число колебаний Z_i в интервале от 0 до $v_n(i)$

$$Z_i = \frac{2L}{c_i} v_n(i) \quad (\text{XIV},34)$$

является линейной функцией частоты. Дифференцируя (34), находим

$$dZ_i = \frac{2L}{c_i} dv_n(i), \quad (\text{XIV},35)$$

откуда

$$q_i(v) = \frac{2L}{c_i} = \text{const} \quad (\text{XIV},36)$$

Плотность распределения колебаний в спектре одномерного тела постоянна и не зависит от частоты.

2. Спектр собственных колебаний трехмерного тела. Решение дифференциального уравнения зависит от граничных условий. Спектр собственных колебаний твердого тела, строго говоря, должен зависеть от формы тела. Однако влияние формы тела оказывается только на низкочастотной части спектра колебаний, а именно на акустической его части, которой отвечают длины волн, сравнимые с размерами

тела. Для длин волн, значительно меньших линейных размеров тела $\lambda \ll L$, тело можно считать бесконечным, и распределение энергии в коротковолновой части спектра независящим от формы тела. При обычных температурах энергия, приходящаяся на акустическую часть спектра, ничтожно мала, поэтому внутренняя энергия и теплоемкость твердого тела практически не зависят от его формы. Зависимость теплоемкости от формы тела может проявиться только при очень низких температурах, для которых удельный вес низких частот становится большим, или для мелкодисперсных систем.

Исключая эту предельную область температур, рассмотрим спектр упругих колебаний тела наиболее простой и симметричной формы, а именно куба.

Возьмем куб с длиной ребра A . Выделим одну из стоячих волн, распространяющуюся по направлению с направляющими косинусами α, β, γ . Стоячая волна образуется при условии, если вдоль ребер куба укладывается целое число проекций полуволны

$$n_1 \frac{\lambda}{2} = A\alpha; \quad n_2 \frac{\lambda}{2} = A\beta; \quad n_3 \frac{\lambda}{2} = A\gamma, \quad (\text{XIV},37)$$

где n_1, n_2, n_3 — положительные целые числа порядка гармоник, а $\lambda_n = \lambda(n_1, n_2, n_3)$ — длина волны. Из соотношения, связывающего направляющие косинусы, получаем

$$(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \frac{\lambda_n^2}{4} = A^2. \quad (\text{XIV},38)$$

Введем вместо λ_n частоту колебаний по формуле (33), тогда получим

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = \frac{4A^2}{c_i^2} v_n(i) \quad (i = l, t). \quad (\text{XIV},39)$$

Построим пространственную решетку со стороной ребра $\frac{c_i}{2A}$. Узлы этой решетки, то есть точки с целочисленными координатами, изображают отдельные колебания тела. Узлы вблизи начала координат изображают низшие гармоники, а более далекие узлы — высшие гармоники. Число колебаний в спектре твердого тела ограничено минимальным значением λ_{\min} или максимальным значением частоты v_{\max} . При заданном значении $v_n(i)$ формула (39) является уравнением сферы. Все узлы внутри этой сферы изображают возможные колебания, лежащие в интервале частот от 0 до $v_n(i)$. Полное число колебаний твердого тела Z_i равно объему одного октанта

$$Z_i = \frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi}{3} \frac{8A^3}{c_i^3} v_n(i) = \frac{4\pi}{3} \frac{v}{c_i^3} v_n(i) \quad (i = l, t), \quad (\text{XIV},40)$$

где $v = A^3$ — объем тела. Дифференцируя (40), находим

$$dZ_i = 4\pi \frac{v}{c_i^3} v_n(i) \quad (i = l, t), \quad (\text{XIV},41)$$

откуда

$$q[v_n(i)] = 4\pi \frac{v}{c_i^3} v_n^2(i) \quad (i = l, t). \quad (\text{XIV},42)$$

Формулы (40) и (42) показывают, что число колебаний трехмерного тела пропорционально кубу частоты, а плотность распределения колебаний — квадрату частоты. Аналогичный расчет для двухмерного тела — пластинки или мембранны, — как легко усмотреть из сравнения результатов для одномерной и трехмерной задач, приводит к квадратичной зависимости для Z_i и линейной зависимости для плотности распределения колебаний.

Полное число колебаний Z , включающее продольные и поперечные волны, будет

$$Z = Z_t + 2Z_t = \frac{4\pi v}{3} \left(\frac{1}{c_t^2} + \frac{2}{c_t^3} \right) v_m^3 = \frac{4\pi v}{c^3} v_m^3. \quad (\text{XIV},43)$$

где v_m — максимальная частота колебаний, а c — средняя скорость волн, определяемая соотношением

$$\frac{3}{c^3} = \frac{1}{c_t^2} + \frac{2}{c_t^3}. \quad (\text{XIV},44)$$

Полная функция распределения, учитывающая продольные и поперечные волны, будет

$$g(v) = \frac{12\pi v}{c^3} v^2. \quad (\text{XIV},45)$$

Вводя это значение в (26), получим формулу для внутренней энергии

$$E = \frac{12\pi h v}{c^3} \int_0^{v_m} \frac{v^3 dv}{e^{\frac{hv}{kT}} - 1}. \quad (\text{XIV},46)$$

Спектр колебаний сплошного твердого тела не ограничен со стороны высоких частот и должен простираться вплоть до $v_m = \infty$, что приведет к бесконечно большому числу собственных колебаний Z . В действительности дискретная атомная структура твердых тел ограничивает частоту колебаний некоторым значением v_m , которое можно определить из (43), исходя из максимального значения Z_{\max} , определяемого полным числом степеней свободы. Для системы, содержащей N частиц, число степеней свободы разно $Z_{\max} = 3N$. Пользуясь (43) и вводя в (46) вместо Z число частиц, получим

$$E = \frac{9Nh}{v_m^4} \int_0^{v_m} \frac{v^3 dv}{e^{\frac{hv}{kT}} - 1}. \quad (\text{XIV},47)$$

Преобразуя по формуле (15) переменную интегрирования, найдем

$$E = 9Nh v_m \left(\frac{kT}{hv_m} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{x_m} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (\text{XIV},48)$$

Дифференцируя (48), находим теплоемкость, отнесенную к грамм-молю,

$$c_v = 9nR \left(\frac{kT}{hv_m} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{x_m} \frac{e^x x^2 dx}{(e^x - 1)^2} = 3nR f_D(x), \quad (\text{XIV},49)$$

где $f_D(x)$ — функция теплоемкости Дебая, n — число частиц в молекуле. При низких температурах $x_m \rightarrow \infty$. Поэтому в области низких температур верхний предел интегралов в (48) и (49) можно взять равным ∞ . Значения интегралов в этом случае не зависят от температуры. Внутренняя энергия твердого тела будет

$$E \approx (kT)^4 \quad (kT < hv_m), \quad (\text{XIV},49a)$$

что аналогично закону Стефана — Больцмана для плотности лучистой энергии. Для теплоемкости при низких температурах получим закон T^3 . Если ввести характеристическую температуру, определяемую по Дебаю формул-

лой (28), то в области низких температур внутренняя энергия и теплоемкость твердого тела будут выражаться формулами

$$E = 3RT \cdot 19,48 \left(\frac{T}{\theta_m} \right)^3; \quad c_v = 3R \cdot 77,92 \left(\frac{T}{\theta_m} \right); \\ (kT < h\nu_m).$$

На рис. 233 приведены кривые теплоемкости $f_E(x)$ и $f_D(x)$ (частота эйнштейновских вибраторов ν принята равной максимальной частоте колебаний твердого тела ν_m по Дебаю). Кривая теплоемкости f_E всюду лежит ниже кривой f_D . Это объясняется тем, что в теории Эйнштейна не учитываются колебания с частотами $\nu < \nu_m$.

Теория Дебая позволяет выразить характеристическую температуру через упругие постоянные или скорость звука

$$\theta_m = \frac{h\nu_m}{k} = \frac{hc}{k\lambda_{\min}} = \frac{hc}{2ka}, \quad (\text{XIV},50)$$

где $\lambda_{\min} = 2a$ (a — межатомное расстояние). Полагая скорость звука в твердом теле $c = 3$ км/сек, $a \approx 3 \cdot 10^{-8}$ см, получим $\theta \approx 400^\circ\text{K}$, что по порядку величины соответствует данным опыта.

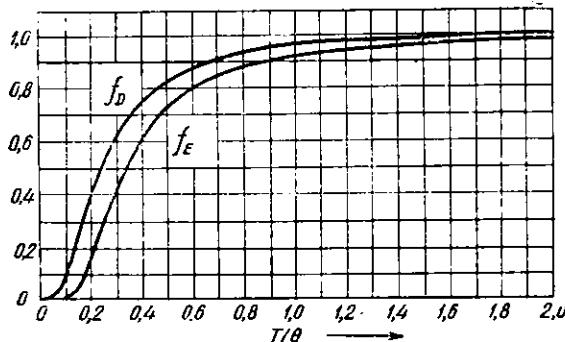


Рис. 233. Кривые теплоемкости по теории Эйнштейна и Дебая

для теплоемкости. В. В. Тарасов обобщил теорию Дебая на случай тела однородного в m измерениях. Для внутренней энергии m -мерного кристалла им получено выражение

$$E(m) = 3mRT \left(\frac{T}{\theta} \right)^m \int_0^{x_{\max}} \frac{x^m dx}{e^x - 1}, \quad (\text{XIV},51)$$

а для теплоемкости

$$c_v(m) = 3m(m+1)R \left(\frac{T}{\theta} \right)^m \int_0^{x_{\max}} \frac{x^m dx}{e^x - 1} 3mR \left(\frac{\theta}{T} \right) e^{-\frac{1}{T}} - 1. \quad (\text{XIV},52)$$

Действительные температурные кривые теплоемкости могут иметь весьма сложный вид в зависимости от структуры кристалла и характера связи между его структурными элементами. Так, для слоистого кристалла в зависимости от степени связи между слоями возможен непрерывный переход от кривой, подчиняющейся закону T^2 , к кривой, подчиняющейся закону T^3 . Учитывая взаимодействие слоев, теплоемкость такого кристалла можно представить в виде

$$c(2-3) = D_2 \left(\frac{\theta_2}{T} \right) - \left(\frac{\theta_3}{\theta_2} \right)^2 \left[D_2 \left(\frac{\theta_2}{T} \right) - D_3 \left(\frac{\theta_3}{T} \right) \right]. \quad (\text{XIV},53)$$

Если связь между слоями очень мала (двухмерный случай), то характеристическая температура θ_3 , отвечающая взаимодействию слоев и связанная с распространением упругих волн между ними, равна нулю $\theta_3 = 0$, так как $c_3 = 0$. В формуле (53) в этом случае сохраняется первый член, выражющий теплоемкость двухмерного кристалла. Если связь между слоями так же прочна, как и между атомами в каждом слое, что имеет место для координационного кристалла, то $\theta_3 = \theta_2$, и формула (53) переходит в формулу кристалла, однородного в трех измерениях.

Другой крайний случай — это молекулярные кристаллы типа кристаллов органических веществ с очень слабым взаимодействием между молекулами. В пределе это будут кристаллы нулевого измерения ($n = 0$), теплоемкость которых описывается формулой Эйнштейна с набором частот, отвечающих частотам собственных колебаний атомов в молекуле. При учете слабого взаимодействия между молекулами соответствующая часть теплоемкости определяется формулой Эйнштейна, а при однородном распределении взаимодействия — формулой Дебая. Для молекулярного кристалла, содержащего N молекул и n атомов в каждой молекуле, формулу теплоемкости можно представить в виде

$$c_v = c_E + c_D, \quad (\text{XIV}, 54)$$

где

$$c_E = \sum_{i=1}^{3(n-1)} R f_E \left(\frac{h\nu_i}{kT} \right) \quad \text{и} \quad c_D = \frac{R}{4n} \sum_{j=1}^N \int_0^{\infty} f_D \left(\frac{\theta_j}{T} \right) dx.$$

При низких температурах существенную роль играет второй член, а при более высоких температурах — первый член, отвечающий более высоким частотам. Это объясняет искривления, наблюдавшиеся на кривых теплоемкости молекулярных кристаллов (например, бензола).

Фононы

В теории Дебая квантуются собственные упругие колебания твердого тела, которое рассматривается как сплошное. В явной форме здесь нет вибраторов. Энергия упругих волн отдельных колебаний принимается равной $\epsilon = h\nu$, где h — квантовая постоянная, а ν — частота колебаний, определяемая формулой (33). В состоянии термического равновесия источником энергии упругих волн кристалла является тепловая энергия. Средняя энергия $\epsilon_{\text{ср.}}$, приходящаяся на одно колебание с частотой ν , определяется формулой Планка (16). Подобно тому как квантование электромагнитного излучения привело к представлению о фотонах, квантование упругих волн приводит к представлению об упругих колебаниях, как о системе фононов. Звуковой квант с частотой $\nu = c/\lambda$ (где c — скорость звука) обладает энергией $\epsilon = h\nu$ и импульсом $p = \epsilon/c = h/\lambda$. С этой точки зрения внутренняя энергия кристалла — это энергия фононов, количество которых растет с повышением температуры. При низких температурах энергия фононов определяется формулой Дебая (49а), аналогичной закону Стефана — Больцмана для плотности излучения черного тела. Разница между фононами и фотонами заключается в том, что закон T^4 для фотонов применим при любых температурах, тогда как для фононов — только при температурах, меньших θ_m . Это различие объясняется тем, что вследствие дискретности структуры твердого тела его спектр ограничен (ограничен) со стороны коротких волн.

§ 3. ТЕОРИЯ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ КРИСТАЛЛА

Борн и Карман (1912) решили задачу об упругих колебаниях кристалла в наиболее строгой и последовательной форме, учитывая периодическую дискретную структуру кристалла. Существенное отличие спектра нормальных колебаний кристалла от спектра колебаний сплошного твердого тела заключается в дисперсии скорости распространения упругих волн в дискретной среде.

Собственные колебания одноатомной цепочки

Розьмем бесконечную периодическую цепочку частиц массы m , расположенных вдоль оси X на расстояниях a друг от друга, отвечающих состоянию равновесия. Рассмотрим продольные колебания цепочки. При изменении расстояния между частицами возникнут силы, стремящиеся вернуть частицы в положение равновесия. При малых смещениях эти силы можно считать квазиупругими. Пусть ξ_l — смещение l -й частицы вдоль оси X . Уравнение движения какой-либо частицы при смещениях частиц из положений равновесия можем записать в виде

$$m\ddot{\xi}_l = -\alpha [(\xi_l - \xi_{l+1}) - (\xi_{l-1} - \xi_l)], \quad (\text{XIV},55)$$

где α — коэффициент квазиупругой силы. Уравнение (55) представим в виде

$$m\ddot{\xi}_l = -2\alpha \left(\xi_l - \frac{\xi_{l+1} + \xi_{l-1}}{2} \right). \quad (\text{XIV},56)$$

Решение уравнения (56) ищем в форме бегущей синусоидальной волны

$$\xi_l = A e^{2\pi i(x_l \pm vt)} \quad (x_l = al; \quad l = 1, 2, \dots, N). \quad (\text{XIV},57)$$

Знаки $+$ и $-$ в (57) соответствуют двум волнам, бегущим в противоположных направлениях. Из (57) находим

$$\xi_{l+1} + \xi_{l-1} = \xi_l (e^{2\pi i \sigma a} + e^{-2\pi i \sigma a}) = 2\xi_l \cos 2\pi \sigma a. \quad (\text{XIV},58)$$

Дифференцирование (57) даст

$$\ddot{\xi}_l = -4\pi^2 v^2 \xi_l. \quad (\text{XIV},59)$$

Подстановка (58) и (59) в (56) дает для частоты волн, которые могут распространяться в цепочке, следующее соотношение:

$$4\pi^2 v^2 m = 2\alpha (1 - \cos 2\pi \sigma a) = 4\alpha \sin^2 \pi \sigma a.$$

Отсюда

$$v = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{2\alpha}{m}} \sin \pi \sigma a = v_{\max} \sin \pi \sigma a. \quad (\text{XIV},60)$$

Формула (60) устанавливает связь между частотой колебаний v , волновым числом σ и величинами, определяющими механические свойства цепочки, а именно периодом решетки a , массой частиц m и квазиупругой постоянной α .

Первое существенное отличие дискретной цепочки от непрерывного стержня заключается в отсутствии пропорциональности между частотой v и волновым числом σ . Это указывает на дисперсию волн. Короткие волны, которым соответствует более высокая частота колебаний частиц, благодаря проявлению инерции масс частиц распространяются медленнее, чем длинные волны. Скорость распространения волн в цепочке определяется формулой

$$v = \frac{v}{\sigma} = v_{\max} \frac{\sin \pi \sigma a}{\sigma} = a \sqrt{\frac{2\alpha}{m}} \frac{\sin \pi \sigma a}{\pi \sigma a} = v_{\max} \frac{\sin \pi \sigma a}{\pi \sigma a}. \quad (\text{XIV},61)$$

Наибольшая скорость распространения отвечает длинным волнам. При $\sigma = 0$ получаем

$$v_{\max} = a \sqrt{\frac{\alpha}{m}} = \sqrt{\frac{ax}{m}} = \sqrt{\frac{\epsilon}{\rho}}, \quad (\text{XIV}, 62)$$

где aa соответствует модулю Юнга E , а $\frac{m}{a}$ — линейная плотность цепочки. В пределе для длинных волн формула (61) переходит в формулу (30), выражающую скорость распространения волн в непрерывной среде. Максимальной частоте колебаний v_{\max} отвечает максимальное значение $\sin \theta/a = 1$, откуда получаем максимальное значение волнового числа

$$\sigma_{\max} a = \frac{1}{2}; \quad \sigma_{\max} = \frac{1}{2a}. \quad (\text{XIV}, 63)$$

Подставляя это значение σ_{\max} в (61), находим скорость распространения наиболее коротких волн в цепочке

$$v_{\min} = \frac{2}{\pi} v_{\max} = 0,64 v_{\max}. \quad (\text{XIV}, 64)$$

Второе существенное отличие цепочки от стержня заключается в обрыве спектра частот. Как следует из (60), максимальная частота колебаний частиц цепочки

$$v_{\max} = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{\alpha}{m}} \quad (\text{XIV}, 65)$$

вдвое больше частоты v_0 свободного вибратора с массой m и коэффициентом квазипреломления силы a . Максимальной частоте колебаний отвечает максимальное значение волнового числа σ_{\max} и минимальное значение длины волны, которая может распространяться в цепочке

$$\lambda_{\min} = 2a. \quad (\text{XIV}, 66)$$

Полученный результат имеет простое толкование. Наименьшей длине волны отвечают колебания соседних частиц с наибольшей разностью фаз в том случае, когда соседние частицы колеблются в противоположных фазах.

На рис. 234 показана зависимость между частотой v и волновым числом σ . Для атомной цепочки она изображается двумя ветвями синусоиды в области изменения аргумента от $-\pi/2$ до $+\pi/2$. Для стержня (струны) эта зависимость изображается прямой, совпадающей с касательной к синусоиде в начале координат. Это значит, что в области длинных волн теория, учитывающая дискретную структуру твердого тела, совпадает с теорией сплошной среды. В области коротких волн обе теории дают различные результаты. Горизонтальная прямая на рис. 234 изображает постоянную частоту свободного вибратора, фигурирующую в теории Эйнштейна.

От бесконечной цепочки перейдем к конечной цепочке, содержащей N частиц и имеющей длину $L = Na$. Ограничение цепочки по длине призводит

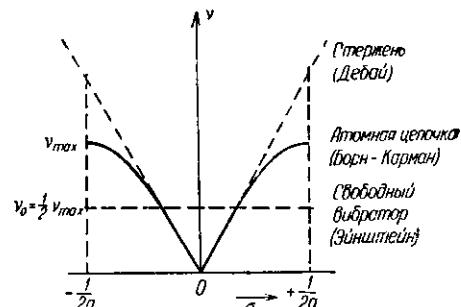


Рис. 234. Зависимость частоты от волнового числа для одномерной цепочки

к ограничению спектра колебаний со стороны длинных волн. При достаточно большом N (а это условие соблюдается уже для микроскопических кристаллов, так как на длине в 1 м укладывается несколько тысяч атомов) граничные условия мало влияют на спектр колебаний. Конечную цепочку можно представить закрепленной на концах, что соответствует граничным условиям закрепленного стержня (см. § 2, стр. 383), или выделенной из бесконечной цепочки. Фазы колебаний граничных атомов примем одинаковыми (периодические граничные условия Борна — Кармана). В этом случае цепочку можно опять считать бесконечной и замкнутой в кольцо. Конечность цепочки и условия на ее концах могут оказаться только при очень низких температурах или для очень маленьких кристаллов коллоидальных размеров.

Примем условия жесткого закрепления на концах. Нормальные колебания цепочки образуют семейство гармоник, длины волн которых, как и в случае стержня, определяются соотношением (32), которое примет вид

$$\lambda_n = \frac{2\sqrt{a}}{n}, \quad (n = 1, 2, \dots, N). \quad (\text{XIV, 67})$$

В отличие от струны, число нормальных колебаний цепочки ограничено и равно числу степеней свободы N . Наименьшая длина волны цепочки будет у высшей гармоники

$$\lambda_{\min} = \lambda_N = 2a,$$

что совпадает с (66). Частоты колебаний конечной цепочки удовлетворяют соотношению (60), в которое вводим значение σ из (32) и (67). Тогда получим

$$v_n = v_{\max} \sin \frac{\pi}{2} \frac{n}{N}. \quad (\text{XIV, 68})$$

Дифференцирование (68) дает плотность распределения частот

$$q(v) = \frac{dn}{dv} = \frac{2N}{\pi \sqrt{v_{\max}^2 - v^2}}. \quad (\text{XIV, 69})$$

Для атомной цепочки плотность распределения частот не остается постоянной. Плотность спектра возрастает с увеличением частоты колебаний и при $v_{\max} = \frac{1}{2a} q(v) \rightarrow \infty$.

Собственные колебания двухатомной цепочки

Возьмем периодическую решетку, состоящую из частиц с разными массами m и M . Пронумеруем все частицы от 1 до $2N$. Нечетные частицы имеют массу m , а четные — массу M . Расстояние между соседними частицами — $\frac{a}{2}$. Период решетки будет a . Рассматриваемый случай соответствует одномерному кристаллу с базисом. Весь кристалл длины $L = Na$ состоит из N ячеек. Каждая ячейка содержит две частицы. Уравнения движения частиц имеют вид

$$\left. \begin{aligned} m\ddot{\xi}_{2l+1} &= -\alpha [(\xi_{2l+1} - \xi_{2l}) - (\xi_{2l+2} - \xi_{2l+1})], \\ M\ddot{\xi}_{2l} &= -\alpha [(\xi_{2l} - \xi_{2l-1}) - (\xi_{2l+1} - \xi_{2l})], \end{aligned} \right\} \quad (\text{XIV, 70})$$

где ξ_{2l} и ξ_{2l+1} — смещения частиц из положений равновесия. Эти уравнения можно записать в форме

$$\left. \begin{aligned} m\ddot{\xi}_{2l+1} &= -2\alpha \left(\xi_{2l+1} - \frac{\xi_{2l+2} + \xi_{2l}}{2} \right), \\ M\ddot{\xi}_{2l} &= -2\alpha \left(\xi_{2l} - \frac{\xi_{2l+1} + \xi_{2l-1}}{2} \right). \end{aligned} \right\} \quad (\text{XIV, 71})$$

Решение этих уравнений ищем в виде гармонических колебаний частиц, образующих бегущие волны. Из-за различия масс частиц амплитуды их колебаний будут различны. Рассмотрим волну, бегущую в положительном направлении оси X :

$$\left. \begin{array}{l} \xi_{2l+1} = Ae^{2\pi i(\alpha x_{2l+1} - vt)} \\ \xi_{2l} = Be^{2\pi i(\alpha x_{2l} + vt)} \end{array} \right\}. \quad (\text{XIV}, 72)$$

Здесь $x_{2l} = 2la$ и $x_{2l+1} = x_{2l} + \frac{1}{2}a$ — координаты положений равновесия частиц; A и B — соответственно амплитуды колебаний легких и тяжелых частиц. Смещения соседних частиц связаны следующими соотношениями:

$$\xi_{2l} = \xi_{2l+1} \cdot \frac{B}{A} e^{-\pi i \omega a}; \quad \xi_{2l+2} = \xi_{2l+1} \cdot \frac{B}{A} e^{\pi i \omega a}; \quad \xi_{2l+1} = \xi_{2l} \cdot \frac{A}{B} e^{\pm \pi i \omega a}. \quad (\text{XIV}, 73)$$

Двухкратное дифференцирование (72) дает

$$\ddot{\xi}_l = -4\pi^2 v^2 \xi_l. \quad (\text{XIV}, 74)$$

Подставляя значения смещений ξ_l и ускорений $\ddot{\xi}_l$, полученные из (72), в уравнения движения (71), находим соотношения между амплитудами колебаний частиц

$$\left. \begin{array}{l} (2\pi^2 m v^2 - \alpha) A + \alpha \cos \pi \omega a \cdot B = 0 \\ \alpha \cos \pi \omega a \cdot A + (2\pi^2 M v^2 - \alpha) \cdot B = 0 \end{array} \right\}. \quad (\text{XIV}, 75)$$

Уравнения (75) совместны при равенстве нулю детерминанта

$$\begin{vmatrix} 2\pi^2 m v^2 - \alpha & \alpha \cos \pi \omega a \\ \alpha \cos \pi \omega a & 2\pi^2 M v^2 - \alpha \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{XIV}, 76)$$

Раскрывая этот детерминант, получаем уравнение, определяющее частоту колебаний цепочки

$$4\pi^4 v^4 - \frac{\alpha(m+M)}{mM} 2\pi^2 v^2 + \frac{\alpha^2}{mM} \sin^2 \pi \omega a = 0. \quad (\text{XIV}, 77)$$

Решение этого уравнения следующее:

$$4\pi^2 v^2 = \frac{\alpha(m+M)}{mM} \pm \frac{\alpha}{mM} \sqrt{(m+M)^2 - 4mM \sin^2 \pi \omega a}. \quad (\text{XIV}, 78)$$

Его можно записать в виде

$$v^2 = \frac{\alpha}{4\pi^2 m M} (m+M \pm \sqrt{m^2 + M^2 + 2mM \cos 2\pi \omega a}). \quad (\text{XIV}, 79)$$

Подставляя значение частоты колебаний в любое из уравнений (75), находим отношение амплитуд колебаний частиц разной массы

$$\frac{B}{A} = -\frac{m-M \pm \sqrt{m^2 + M^2 + 2mM \cos 2\pi \omega a}}{2M \cos 2\pi \omega a}. \quad (\text{XIV}, 80)$$

Одному и тому же значению волнового числа σ отвечают два различающихся по модулю значения частоты v_- и v_+ , получающиеся в зависимости от выбора знака перед радикалом в (79). В пределах независимой области изменения σ от 0 до $\frac{1}{2a}$, v_- и v_+ изменяются монотонно и принимают следующие крайние значения:

$$\begin{array}{c} \sigma \\ 0 \\ \frac{1}{2a} \end{array} \quad \begin{array}{c} v_- \\ 0 \\ v_1 = \frac{\mu}{2\pi^2 M} \end{array} \quad \begin{array}{c} v_+ \\ v_1 - v_2 \\ v_2 = \frac{\mu}{2\pi^2 m} \end{array}$$

Два решения уравнения (79) образуют две ветви частот: акустическую $v_- = v_-(\sigma)$ и оптическую $v_+ = v_+(\sigma)$, изображенные на рис. 235. При уменьшении волнового числа σ и увеличении длины волны частота колебаний в акустической ветви убывает до нуля, а в оптической ветви растет и достигает максимума. Это различие связано с различием в характере колебаний соседних частиц. В акустической ветви соседние частицы колеблются в одинаковой фазе. Длинным волнам отвечают смещения элементарных ячеек

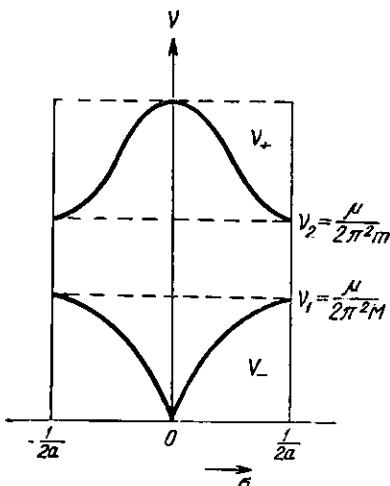


Рис. 235. Акустическая и оптическая ветви частоты спектра колебаний двухатомной цепочки

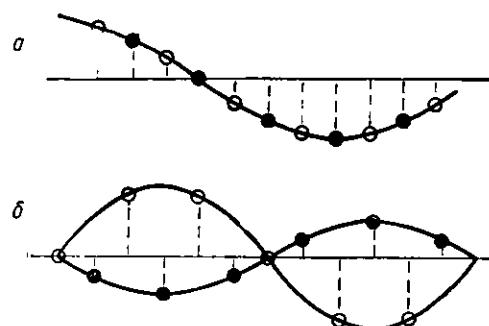


Рис. 236. Фазы колебаний частиц в акустической и оптической волне

целиком (рис. 236, а). В оптической ветви соседние частицы колеблются в противоположных фазах. Длинным волнам в этом случае отвечают колебания частиц внутри элементарных ячеек (рис. 236, б). Эти колебания можно рассматривать как взаимные колебания двух трансляционных решеток, состоящих из частиц разного сорта. При $\sigma = 0$ из (80) получаем

$$\left(\frac{B}{A}\right)_- = 1; \quad \left(\frac{B}{A}\right)_+ = -\frac{m}{M} \quad (\sigma = 0), \quad (\text{XIV}, 81)$$

что подтверждает правильность описанного выше характера колебаний цепочки. В акустической ветви частицы колеблются с одинаковыми фазами и одинаковыми амплитудами. В оптической ветви частицы колеблются в противоположных фазах. Амплитуды колебаний обратно пропорциональны массам частиц. Для предельно большого значения волнового числа $\sigma = \sigma_{\max}$ находим

$$\left(\frac{B}{A}\right)_- = 0; \quad \left(\frac{B}{A}\right)_+ = -\frac{M-m}{m} \quad (\sigma = \sigma_{\max}). \quad (\text{XIV}, 82)$$

В этом случае в акустической ветви более тяжелые частицы покоятся.

Существование двух различных ветвей в спектрах колебаний кристаллов в последнее время было подтверждено прямыми опытами по рассеянию холодных нейтронов.

Колебания цепочки из двухатомных молекул

Рассмотрим цепочку, построенную из одинаковых атомов, но с различными по величине квазиупругими постоянными α и β . Пусть $\alpha > \beta$. Постоянная α определяет силы, возникающие при внутримолекулярных смещениях, постоянная β — силы, возникающие при смещении молекул друг относительно друга. В таком случае частота колебаний определяется формулой

$$\nu^2 = \frac{1}{4\pi^2 m} [2(\alpha + \beta) \pm \sqrt{4(\alpha + \beta)^2 - 16\alpha\beta \sin^2 \pi\sigma}] \quad (\text{XIV}, 83)$$

Если $\alpha \gg \beta$, то оптическая ветвь изображается горизонтальной прямой, проходящей на высоте

$$\nu_+ = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{\alpha}{2m}}, \quad (\text{XIV}, 84)$$

что отвечает частоте собственных колебаний двухатомной молекулы. Акустическая ветвь определяется формулой

$$\nu_- = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{\beta}{2m}} \sin \pi\sigma a, \quad (\text{XIV}, 85)$$

что соответствует колебаниям цепочки, состоящей из частиц с массами $2m$, то есть колебаниям цепочки, образованной жесткими двухатомными молекулами. В низкочастотной ветви молекулы колеблются как целое, в высокочастотной — как свободные молекулы. Если постоянные α и β близки, то такое разделение колебаний оказывается невозможным.

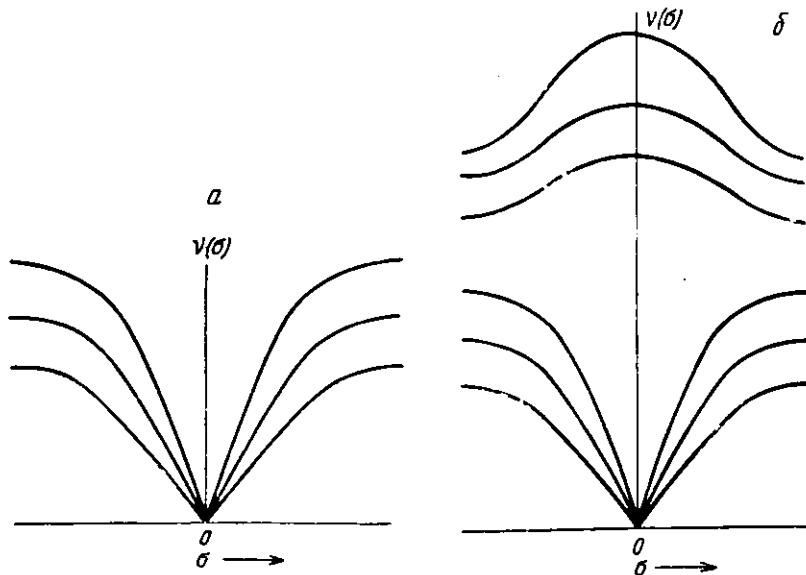


Рис. 237. Акустические и оптические ветви спектра колебаний трехмерного кристалла: *a* — одноатомного; *b* — двухатомного (схематическое изображение; в действительности области изменения σ представляют собой трехмерные зоны. Приведенные кривые изображают функции $v(\sigma)$, идоль прямых, проходящих через начало координат)

Колебания трехмерного кристалла

Теорию колебаний одномерной цепочки можно обобщить на случай трех измерений. Для одноатомного трехмерного кристалла имеем три ветви кривых $v(\sigma)$, изображенные на рис. 237, *a*. Для двухатомного кристалла,

содержащего два сорта атомов, имеем шесть ветвей (рис. 237, б), три из которых соответствуют акустическим колебаниям, а три других — оптическим колебаниям. Блекман нашел функцию распределения частот колебаний для некоторых простых решеток и определил затем теплоемкость. При этом учитывалось взаимодействие атомов как с ближайшими соседями, так и

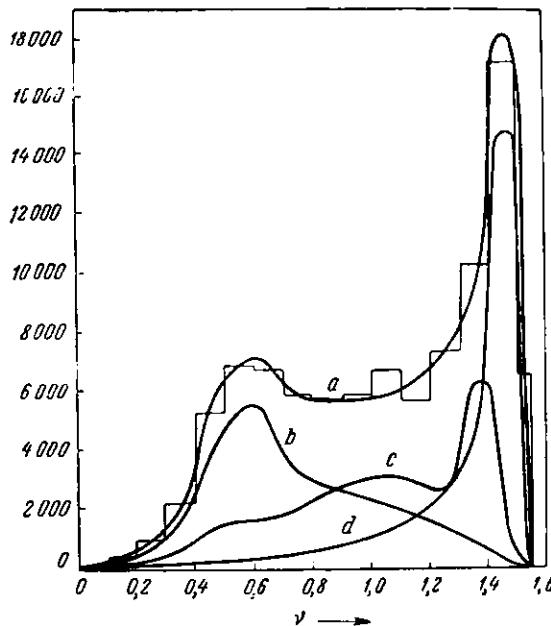


Рис. 238 Функция распределения частот спектра колебаний простой кубической решетки

с атомами второй координационной сферы. На рис. 238 изображены в относительном масштабе кривые $q(\nu)$ для трех ветвей $\nu(\sigma)$ (кривые b , c , d) и суммарная кривая a , определенная с помощью приближенного расчета (ступенчатая кривая). Расчеты теплоемкости для кристаллов галогенидов, выполненные по модели Блекмана, недостаточно хорошо согласуются с опытом.

§ 4. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ

Определение

В неравномерно нагретом теле происходит выравнивание температуры вследствие перехода тепла от горячих к более холодным участкам тела. В теле возникают тепловые потоки, интенсивность которых $\frac{dQ}{dt}$ зависит как от характера температурного поля, определяемого в элементарном участке тела градиентом температуры $\frac{dT}{dx}$, так и от свойств самой среды, определяемых коэффициентом теплопроводности κ

$$\frac{dQ}{dt} = \kappa \frac{dT}{dx} \Delta S. \quad (\text{XIV. 86})$$

Коэффициент теплопроводности κ , характеризующий способность среды проводить тепло, измеряется обычно в следующих единицах: кал./см · град · сек,

эр/см · град · сек, вт/см · град, переход между которыми определяется следующими переводными множителями:

$$1 \text{ вт} \cdot \text{сек} = 0,239 \text{ кал} = 10^7 \text{ эрг.}$$

Феноменологически явление теплопроводности описывается дифференциальным уравнением вида (1, 13), решение которого зависит от начальных и краевых условий. Нас будет интересовать микроскопическая картина теплопроводности, а именно механизм теплопроводности в твердых телах, и зависимость коэффициента теплопроводности от температуры, химической природы и структуры вещества. Рассмотрим вначале некоторые опытные факты, относящиеся к теплопроводности твердых тел. Химическую природу вещества учтем в общей форме путем деления всех твердых тел на металлы и неметаллы.

Теплопроводность неметаллов

Теплопроводность в значительно большей мере, чем теплоемкость, является чувствительной к более тонким различиям и дефектам атомной структуры. Это видно на примере температурной зависимости теплоемкости и теплопроводности кристаллических и аморфных тел. Теплоемкости тела в кристаллическом и стеклообразном состоянии отличаются сравнительно мало и сходным образом зависят от температуры. Совершенно иначе обстоит дело с теплопроводностью. На рис. 239 показаны кривые температурной зависимости теплопроводности некоторых кристаллов и аморфных тел: кривые 1 и 4 — для кристаллического и плавленого кварца. С понижением температуры теплопроводность кварцевого стекла, так же как и его теплоемкость, монотонно убывает, тогда как теплопроводность кристаллического кварца очень быстро возрастает. При достаточно низких температурах различие в коэффициентах теплопроводности кристаллического и аморфного кварца составляет несколько порядков. Аналогично α-кварцу ведут себя и другие кристаллические вещества, как NaCl и CaF_2 (кривые 2 и 3). Подобно плавленому кварцу ведут себя типичные стекла кронгласс и пирекс (кривые 5 и 6). Малое значение теплопроводности при очень низких температурах (точка 7 — тюрингское стекло) показывает, что при $T \rightarrow 0$ теплопроводность аморфных тел, так же как и их теплоемкость, стремится к нулю. В первом приближении теплопроводность аморфных тел пропорциональна теплоемкости, а теплопроводность кристаллов вплоть до температур жидкого воздуха обратно пропорциональна температуре. Поведение теплопроводности кристаллов в области очень низких температур изучено путем исследования теплопроводности твердых тел при водородных и гелиевых температурах.

На рис. 240 для некоторых кристаллов приведены кривые, показывающие изменение их теплопроводности при низких температурах. Для α-кварца коэффициент теплопроводности при понижении температуры возрастает вплоть до температур порядка 10^4 K , затем кривая, пройдя через максимум,

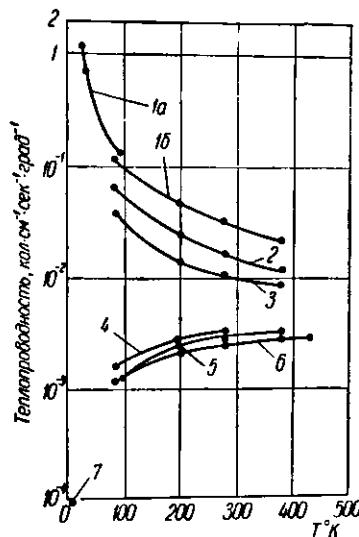


Рис. 239. Температурная зависимость теплопроводности некоторых кристаллов и аморфных тел

стремится к нулю при $T \rightarrow 0$. Для других кристаллов наблюдается анатомическая закономерность: кривая $\chi(T)$ проходит через максимум. Положение, высота и форма максимума зависят от состава и структуры кристалла. Для синтетического корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (исследовались окрашенные кристаллы — сапфиры) максимум теплопроводности лежит при 40° К. Обращает внимание очень большое значение теплопроводности корунда в максимуме. Для кристалла графита максимум теплопроводности лежит при 80° К. Положение максимума теплопроводности тем выше, чем выше характеристическая температура кристалла, и для указанных кристаллов составляет $(\frac{1}{20} - \frac{1}{25})\%$. Для кристалла графита измерялась теплопроводность в направлении, лежащем параллельно атомным сеткам. В этом случае наиболее существенны продольные колебания, которым отвечает высокая характеристическая температура $\theta = 2100$ К, примерно равная характеристической температуре алмаза. На рис. 241 изображена кривая $\chi(T)$ для алмаза, максимум которой $33 \text{ вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$ лежит между 70—80° К. Благодаря вы-

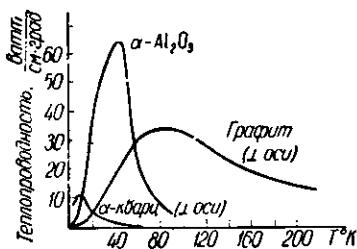


Рис. 240. Термопроводность кристаллов при низких температурах

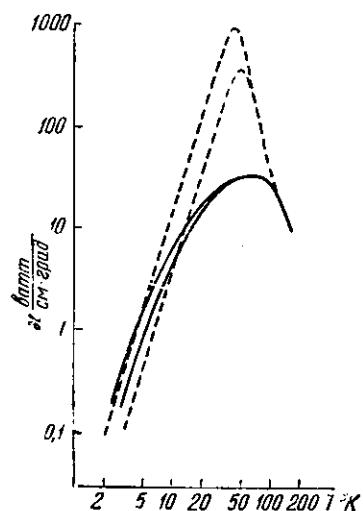


Рис. 241. Температурная зависимость теплопроводности кристалла алмаза

ской характеристической температуре алмаза и графита теплопроводности их выше максимума сохраняют большое значение и при комнатных температурах, превосходя теплопроводность серебра и меди. Ниже максимума теплопроводность изменяется с температурой для графита по закону T^2 , а для алмаза — T^n , где $n \sim 2,7 - 2,8$, что приближается к температурной зависимости теплоемкости для слоистых и координационных кристаллов. При очень низких температурах вследствие анизотропии структуры теплопроводность графита быстро убывает и принимает значения, меньшие, чем теплопроводность стекол. Это позволяет использовать графит как теплоизолирующий материал при низких температурах.

Прохождение кривой $\chi(T)$ через максимум указывает на различные механизмы теплопроводности кристаллов в области температур выше и ниже максимума. Теория теплопроводности кристаллов (Пайерлс, 1929), как будет показано ниже, привела к заключению, что в области низких температур коэффициент χ утрачивает смысл однозначной характеристики кристаллического вещества, так как теплопроводность начинает зависеть от размеров образца. Экспериментально эта зависимость была установлена де Гаазом и Бирмашом (1935—1938 гг.) на кристалле хлористого калия, диаметр которого постепенно уменьшался от 7,6 до 2,5 м. С уменьшением диаметра образца χ уменьшалось приблизительно по линейному закону. Аналогичные измерения

с кристаллом алмаза недавно были проведены Берманом, Симоном и Зиманом (1953). Кристалл алмаза длиной 10,9 мм имел квадратное сечение с первоначальной шириной 3,9 мм, которая последовательно уменьшалась до 3,2, 1,7 и, наконец, до 1,1 мм. На рис. 241 показан ход теплопроводности для образцов большого и малого сечения. Теплопроводность более тонкого образца при низких температурах значительно меньше, чем толстого образца.

Из анализа низко- и высокотемпературной ветви кривой $\alpha(T)$ можно построить теоретическую кривую, показанную на рис. 241 пунктиром. Теоретическое значение теплопроводности кристалла алмаза в максимуме $\alpha \sim 1000 \text{ вт см}^{-1}\text{град}$, примерно в 30 раз превышает экспериментально измеренную теплопроводность. Значительное расхождение теории с опытом можно объяснить наличием в кристалле структурных дефектов, снижающих его теплопроводность. Это заключение подтверждается измерениями теплопроводности кристаллов, подвергнутых нейтронному облучению. На рис. 242 показаны результаты, полученные Берманом и др. для кристалла кварца. Кварц обладает большой чувствительностью к воздействию нейтронной бомбардировки и при дозах облучения $10^{22} \frac{\text{n}}{\text{см}^2}$ его структура полностью аморфизуется. По мере увеличения дозы облучения теплопроводность α -кварца значительно понижается и приближается к теплопроводности кварцевого стекла.

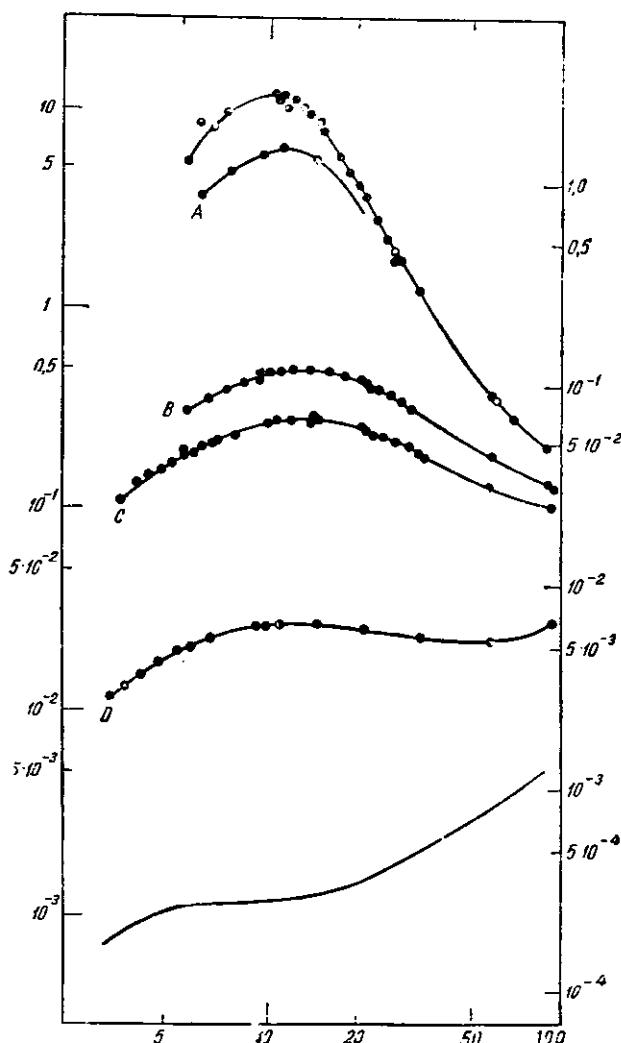


Рис. 242. Изменение теплопроводности кристалла кварца перпендикулярно оси с после нейтронного облучения. Приблизительные дозы облучения для кривых $A = 0,03$; $B = 1$; $C = 2,4$; $D = 19 \cdot 1,8 \cdot 10^{14} \frac{\text{n}}{\text{см}^2}$. Нижняя кривая — для необлученного кварцевого стекла

зах облучения $10^{22} \frac{\text{n}}{\text{см}^2}$ его структура полностью аморфизуется. По мере увеличения дозы облучения теплопроводность α -кварца значительно понижается и приближается к теплопроводности кварцевого стекла.

Теплопроводность металлов

В области достаточно высоких температур теплопроводность металлов, как и других кристаллических веществ, убывает с возрастанием температуры

(рис. 243). Переход из кристаллического в жидкое состояние, при котором нарушается дальний порядок атомной структуры и сохраняется только ближний порядок, сходный с ближним порядком в аморфных телах, сопровождается в металлах заметным снижением теплопроводности. Плавление оказывает на теплопроводность вещества влияние, аналогичное аморфизации. В металлах относительное изменение теплопроводности при плавлении меньше, чем при аморфизации структуры неметаллов, например кварца. Особняком стоит висмут, у которого при плавлении возрастает объем и повышаются теплопроводность и электропроводность, что объясняется значительным усилением металлического характера связей.

В области низких температур теплопроводность металлов, так же как и неметаллов, проходит через максимум и при дальнейшем понижении температуры стремится к нулю. Это иллюстрируется данными, полученными

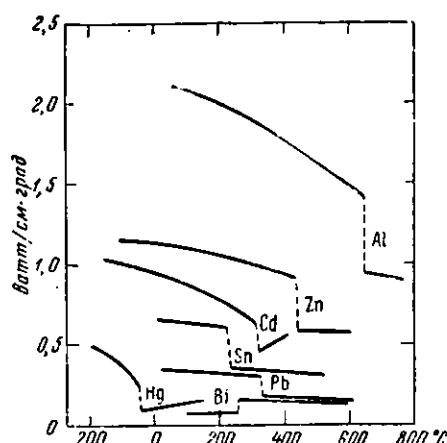


Рис. 243. Изменение теплопроводности металлов при плавлении

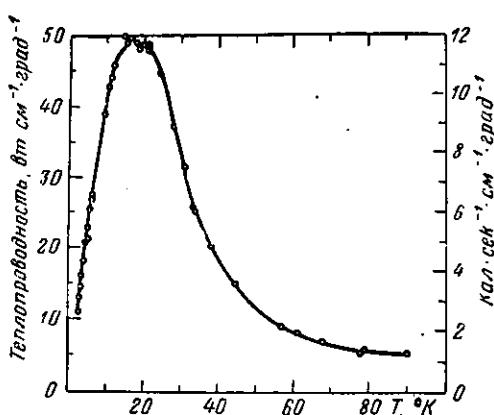


Рис. 244. Температурная зависимость теплопроводности меди

в последнее время (Берман и Мак Дональд, 1951) для одновалентных металлов меди (рис. 244) и натрия. Натрий содержал различное количество примесей (более чистый образец содержал слабые следы серебра, более грязный образец — следы кальция и алюминия между 0,01 и 0,1%). У более загрязненного натрия при 8°К обнаружен максимум теплопроводности, равный 14 $\text{вт}/\text{см} \cdot \text{град}$. У более чистого натрия в этой области наблюдался рост теплопроводности до значений, превышающих 30 $\text{вт}/\text{см} \cdot \text{град}$. Теоретическая оценка показывает, что для этого образца максимум теплопроводности должен лежать при 4°,3 К, что находилось за пределами области измерений. В твердых растворах теплопроводность зависит от концентрации и убывает с увеличением содержания второго компонента, что видно на примере сплавов серебро — золото (рис. 245).

Несмотря на общее сходство зависимости теплопроводности металлов и неметаллов от температуры и степени совершенства атомной структуры, механизм теплопроводности у этих веществ различен. В металлах, в отличие от неметаллов, имеются электроны проводимости, определяющие как электропроводность, так и в значительной мере их теплопроводность. Прямым указанием на участие электронов в теплопроводности металлов является зависимость κ от напряженности магнитного поля. Это показано на рис. 246 для кадмия, теплопроводность которого в магнитных полях напряженностью в несколько килогаусс падает в несколько раз, а теплосопротивление соответственно увеличивается. Как и следовало ожидать из рассмотрения

силы Лоренца, поперечное поле оказывает значительно большее влияние, чем продольное, совпадающее с направлением движения электронов вдоль теплового потока. С понижением температуры влияние магнитного поля на теплопроводность возрастает. В сверхпроводниках переход в сверхпроводимость

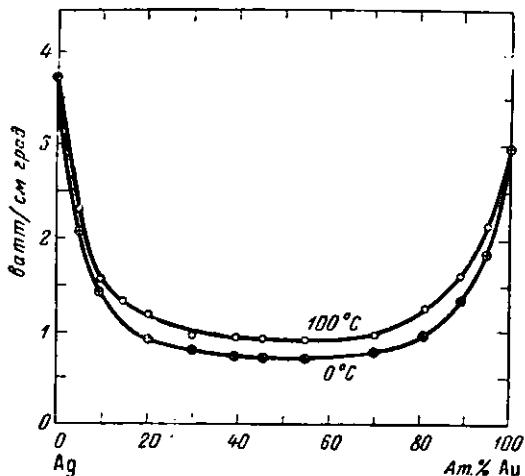


Рис. 245. Термопроводность твердого раствора

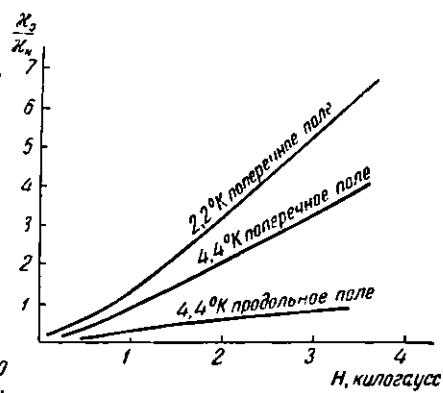


Рис. 246. Изменение теплопроводности кадмия в магнитном поле

щее состояние сопровождается резким изменением хода кривой и уменьшением теплопроводности, так как электроны сверхпроводимости не участвуют в тепловом обмене. На рис. 247 показана кривая $\kappa(T)$ для свинца в области сверхпроводимости.

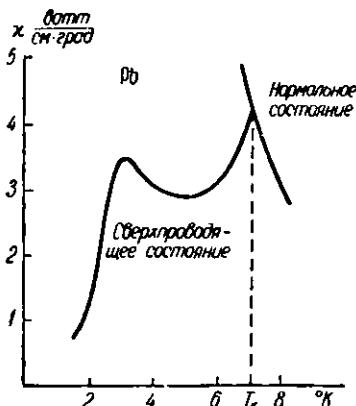


Рис. 247. Изменение теплопроводности свинца при переходе в сверхпроводящее состояние

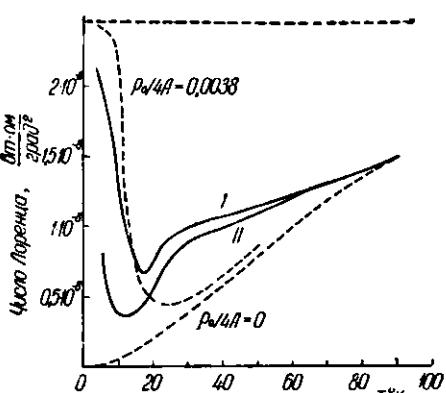


Рис. 248. Температурная зависимость числа Лоренца для натрия

На сходство механизмов электро- и теплопроводности металлов указывает закон Видемана — Франца (1853), устанавливающий постоянство отношения κ/σ для разных металлов при комнатной температуре. Л. Лоренц (1881, показал, что отношение

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = L \quad (\text{XIV}, 87)$$

в первом приближении не зависит от температуры. Из классической электронной теории металлов для числа Лоренца L получается следующее значение:

$$L = 3 \left(\frac{k}{e} \right)^2. \quad (\text{XIV}, 88)$$

Закон Видемана — Франца хорошо подтверждается для металлов в области достаточно высоких температур. При низких температурах на опыте наблюдается уменьшение L и прохождение через минимум. Это видно на рис. 248 для натрия. Глубина минимума тем больше, чем меньше содержание примесей. В отсутствие примесей квантовая теория дает уменьшение L до нуля при $T = 0$.

Теория теплопроводности кристаллов

Тепловая энергия твердого тела сосредоточена в упругих колебаниях его частиц. Скорость распространения этих колебаний для длинных волн равна скорости звука и составляет несколько километров в секунду. Благодаря дисперсии скорость распространения коротких волн уменьшается примерно на 40 %. Тем не менее по абсолютной величине она остается достаточно большой. Время распространения упругих волн в стержне длиной 25 см составляет $\sim 10^{-4}$ сек. Поэтому теплопроводность твердого тела должна быть велика, а время установления теплового равновесия мало. Опыт показывает, что это время значительно больше, чем следует из расчета скорости свободного распространения упругих волн, а теплопроводность соответственно меньше. Стержни из неметаллов, как известно, например, из опыта стеклодувных работ, могут быть разогреты в отдельных участках и находиться при высокой температуре в течение длительного времени, причем заметного повышения температуры в ненагреваемых участках стержня не наблюдается.

Причину этого несоответствия Дебай (1914) объяснил *рассеянием* тепловых волн при их движении в кристалле. Максимум энергии в тепловом спектре приходится на короткие волны с предельной длиной, сравнимой с величиной межатомных расстояний. Чем короче длина волны, тем больше рассеяние волн на неоднородностях структуры, вызванных примесями, мозаичностью и механическими деформациями (статические искажения). Длины звуковых волн значительно большие размеров атомарных и микроскопических неоднородностей. Поэтому звуковые волны распространяются в твердых телах без заметного рассеяния, испытывая лишь отражения на поверхности тела. Для звуковых волн твердые тела представляют собой прозрачные среды, тогда как волны, соответствующие высокочастотной области спектра, интенсивно рассеиваются на неоднородностях структуры микроскопического и атомарного масштаба, количество которых в реальных кристаллах увеличивается с уменьшением масштаба дефектов. Для коротких волн кристаллы представляют собой мутные среды, в которых волны испытывают многократное диффузное рассеяние. Это снижает их эффективную скорость распространения, подобно тому как столкновения частиц снижают скорость диффузии в газах, хотя абсолютная величина скорости поступательного движения частиц все время сохраняет большое значение.

Одного рассеяния тепловых волн на статических искажениях структуры или отражения их от поверхности кристаллов недостаточно для объяснения теплопроводности. Из анализа зависимости теплопроводности от концентрации и от степени пластической деформации можно заключить, что значительное рассеяние тепловых волн должно иметь место и в идеальном кристалле, лишенном статических искажений. Это рассеяние возможно

только на неоднородностях кристалла, вызванных тепловым движением (динамические искажения). Следовательно, должно происходить взаимное рассеяние тепловых волн на тепловых волнах. Если считать эти волны линейными, связанными со смещениями частиц, которые подчиняются закону Гука, то для них справедлив принцип суперпозиции. Волны будут проходить одна независимо от другой.

Для объяснения возможности перераспределения энергии между различными частотами и установления теплового равновесия в кристалле необходимо допустить нелинейность тепловых колебаний атомов, то есть нарушение закона пропорциональности между смещением частицы из положения равновесия ξ , вызванным тепловым движением и возвращающей силой $f(\xi)$

$$f(\xi) = \beta \xi - g \xi^2 + h \xi^3 - \dots \quad (\text{XIV},89)$$

Выражение потенциальной энергии атомного вибратора

$$U(\xi) = \frac{1}{2} \beta \xi^2 - \frac{1}{3} g \xi^3 + \frac{1}{4} h \xi^4 - \dots \quad (\text{XIV},90)$$

перестанет быть квадратичным. Следовательно, необходимо принять анатомическуюность тепловых колебаний в твердом теле.

Коэффициенты ангармоничности g, h, \dots тем больше, чем больше смещения атомов из положений равновесия. Амплитуды тепловых колебаний в твердых телах ξ значительно больше смещений атомов при макроскопических упругих деформациях $\xi_{\text{упр.}}$, подчиняющихся закону Гука. Эти деформации не превышают 0,1%, что соответствует $\xi_{\text{упр.}} = 0,003 \text{ \AA}$. Амплитуды тепловых колебаний в кристаллах при комнатной температуре, как показывают рентгеновские данные, равны $\xi_{\text{тепл.}} \approx 0,10-0,15 \text{ \AA}$, что составляет 3—5% межатомного расстояния. При понижении температуры амплитуды тепловых колебаний уменьшаются. Однако и при абсолютном нуле в кристалле сохраняются нулевые колебания. Энергия нулевых колебаний $\frac{1}{2} h \theta$ соответствует энергии тепловых колебаний при температуре $T = \frac{1}{2} \theta$,

где θ — характеристическая температура. Это показывает, что нулевые колебания также будут ангармоничными. Тепловые колебания, накладывающиеся на нулевые колебания, являются ангармоничными во всей области температур существования кристалла.

Дебай построил теорию теплопроводности твердого тела, рассматривая его как сплошную упругую среду. Тепловое сопротивление этой среды связано с рассеянием упругих волн, аналогичным рассеянию света в мутных средах, описываемым законом Бугера. Интенсивность волны при прохождении длины x в среде убывает по экспоненциальному закону $J = J_0 e^{-\mu x}$, где μ — коэффициент рассеяния. Коэффициент рассеяния зависит от длины волны и степени мутности (непрозрачности) среды. Введя в качестве параметра, характеризующего рассеяние волн, длину пути $l = 1/\mu$, на которой интенсивность волны убывает в e раз, Дебай получил для теплопроводности твердого тела формулу

$$\kappa = \frac{cv}{4\mu} = \frac{1}{4} cvl, \quad (\text{XIV},91)$$

где c — теплоемкость единицы объема. Расчет коэффициента рассеяния показал, что при достаточно высоких температурах μ пропорционально g^2 , где g — коэффициент ангармоничности. Скорость звука мало зависит от температуры. Поэтому в области температур, где теплоемкость постоянна, коэффициент теплопроводности обратно пропорционален температуре. Ка-

чественно это согласуется с опытными данными для кристаллов при температурах выше максимума теплопроводности.

Формула (91) аналогична формуле теплопроводности газов

$$\kappa = \frac{1}{3} cvl \quad (\text{XIV},92)$$

в кинетической теории газов. Формулу (92) можно применить к твердому телу, рассматривая его тепловую энергию и теплопроводность как энергию и теплопроводность фононного газа. Величина l в этом случае обозначает длину свободного пробега фонона. Различие числовых значений коэффициентов в (91) и (92) несущественно, так как теория теплопроводности кристаллов не позволяет пока определить абсолютное значение κ . Столкновения фононов удовлетворяют основным законам сохранения энергии и количества движения

$$hv_1 = hv_2 + hv_3, \quad (\text{XIV},93)$$

$$\bar{p}_1 = \bar{p}_2 + \bar{p}_3, \quad (\text{XIV},94)$$

которые приводят к установлению теплового равновесия. Из (94) следует, что направление теплового потока при столкновениях не нарушается и, следовательно, тепловое сопротивление тела должно быть равно нулю. Тепловое сопротивление возникает при рассеянии фононов, которое условно можно назвать столкновениями фононов с решеткой кристалла. Как показал Пайерлс, уравнение (94) в этом случае следует заменить уравнением

$$\bar{p}_1 = p_2 + p_3 + \frac{\hbar}{2\pi a} \bar{q}, \quad (\text{XIV},95)$$

где a — период решетки, \bar{q} — единичный вектор, возможные направления которого определяются симметрией кристалла. Последний член в правой части (95) определяет количество движения $\frac{\hbar}{2\pi a}$, передаваемое при столкновении решетке. В результате подобного столкновения (рассеяния), названного Пайерлсом процессом переброса, возникает тепловое сопротивление в идеальном кристалле. Теплопроводность кристалла, связанная с движением фононов определенной частоты, описывается формулой (92), где l — средняя длина пробега фонона между двумя процессами переброса. При учете спектра частот кристаллов и поляризации фононов, соответствующих поперечным и продольным колебаниям, формула (92) запишется в виде

$$\kappa = \frac{1}{3} \sum_{k_i} \sum_j c(k_{i,j}) v(k_{i,j}) l(k_{i,j}), \quad (\text{XIV},96)$$

$$(j=t, l),$$

где j определяет поляризацию фонона, k_i — его частоту. При высоких температурах вклад в теплоемкость $c(k_i, j)$ фононов различных частот одинаков. Теплоемкость будет постоянна. Средняя длина свободного пробега l фонона зависит от избытка его энергии и числа фононов, которое при высокой температуре пропорционально T . Поэтому l и κ обратно пропорциональны температуре, как это было получено ранее в модели упругих волн.

Из (95) следует, что в процессах переброса могут участвовать фононы, импульс которых не меньше $\frac{\hbar}{2\pi a}$, что устанавливает нижний предел энергии таких фононов:

$$\hbar v' = \frac{\hbar v}{2\pi a}. \quad (\text{XIV},97)$$

Так как

$$hv_{\max} = \frac{hv}{\lambda_{\min}} = \frac{hv}{2a},$$

то

$$hv' = \frac{1}{3} hv_{\max} = \frac{1}{3} k\theta. \quad (\text{XIV,98})$$

По оценке Пайерлса, числовой множитель в (98) равен $\frac{1}{2}$. Средняя энергия таких фононов

$$\epsilon' = \frac{\frac{1}{3} k\theta}{e^{\frac{k\theta}{3T}} - 1}.$$

При низких температурах эта энергия пропорциональна $e^{-\frac{\theta}{3T}}$. Поэтому тепловое сопротивление можно считать пропорциональным $f(T)e^{-\frac{\theta}{3T}}$, где $f(T)$ учитывает температурную зависимость теплоемкости. Изложенное показывает, что возрастание теплопроводности кристалла по закону гиперболы заменяется более сложной зависимостью, в которой основное значение имеет экспоненциальный множитель.

При достаточно низких температурах плотность фононного газа убывает, поэтому все большую роль начинают играть столкновения фононов со стенками, то есть с границами кристалла. Когда эти столкновения становятся преобладающими, коэффициент теплопроводности начинает зависеть от формы образца. Это соответствует переходу от плотного фононного газа к разреженному газу и к состоянию вакуума. Пренебрегая полностью столкновениями фононов с решеткой и рассматривая только столкновения со стенками, Казимир нашел, что тепловой поток в цилиндрическом образце круглого или квадратного сечения пропорционален температурному градиенту, кубу абсолютной температуры и кубу радиуса (или кубу длины стороны квадрата). Если определить отсюда коэффициент теплопроводности κ' , то он будет пропорционален радиусу кристалла и кубу температуры

$$\kappa' \sim rT^3. \quad (\text{XIV,99})$$

Формула (99) качественно объясняет спад теплопроводности при $T \rightarrow 0$ и зависимость ее от размеров образца.

Большое различие теплопроводностей кристаллов и аморфных тел Дебай объяснил различием длин свободного пути тепловых волн. Экспериментальное значение теплопроводности позволяет найти длину свободного пробега. При комнатной температуре для кварцевого стекла $i \sim 8 \text{ \AA}$, что сравнимо с размерами элементарной ячейки α -кварца. Таким образом, фононы рассеиваются на статических неправильностях структуры атомарного масштаба. Длина свободного пробега фононов в аморфных телах не зависит от температуры. При этих условиях теплопроводность должна быть пропорциональна теплоемкости.

Механизм теплопроводности в металлах сложнее, чем в неметаллах, так как, помимо тепловых волн, тепло переносится также электронами проводимости. Общая теплопроводность металла складывается из двух частей: теплопроводности фононного газа κ_Φ и теплопроводности электронного газа κ_e

$$\kappa = \kappa_\Phi + \kappa_e. \quad (\text{XIV,100})$$

Сравнение теплопроводности металлов и неметаллов показывает, что $\chi_{\phi} \sim \sim \chi_l$. При этих условиях остается неясным, почему закон Видемана — Франца оправдывается для большинства металлов с хорошей степенью точности в широком диапазоне температур, за исключением области низких температур. Это можно объяснить тем, что наличие в металле свободных электронов является источником дополнительного сильного рассеяния фононов, снижающего роль рассеяния фононов на тепловых неоднородностях структуры. Поэтому в чистых металлах теплопроводность решетки $\chi_{\phi} \ll \chi_l$ и составляет $\sim 1-2\%$ от электронной теплопроводности. В сплавах возможно усиление роли теплопроводности решетки благодаря дополнительному рассеянию фононов на примесях.

§ 5. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ

Ангармоничность тепловых колебаний

Изменение размеров твердых и жидких тел при нагревании связано с различием в законе сил притяжения и отталкивания при смещении атомов из положений равновесия. Кривая потенциальной энергии взаимодействия двух частиц (рис. 47) имеет ясно выраженный асимметричный характер относительно вертикальной линии, проходящей через положение минимума кривой. При сближении атомов, энергия сил отталкивания возрастает быстрее, чем энергия сил притяжения при соответствующем удалении атомов. С увеличением амплитуд тепловых колебаний атомов в кристалле минимальные расстояния между атомами при их сближении уменьшаются, а максимальные — увеличиваются. Однако при взаимодействии по указанному закону при удалении атомов происходит увеличение расстояний на большую величину, чем уменьшение расстояний при сближении атомов. Это является причиной увеличения размеров тела при нагревании.

В анизотропном кристалле для некоторых направлений можно было бы представить обратный ход асимметрии потенциальной кривой взаимодействия. В этом случае для указанных направлений при нагревании наблюдалось бы сокращение линейных размеров. Для симметричной кривой потенциальной энергии, например для параболы (случай гармонических колебаний), никакого изменения размеров тела при изменении температуры не происходит. Нижний участок потенциальной кривой вблизи минимума всегда можно аппроксимировать с достаточной точностью симметричной ветвью параболы. Это объясняет, почему коэффициент теплового расширения для различных тел вблизи абсолютного нуля температуры стремится к нулю. Таким образом, причина теплового расширения заключается в а н г а р м о н и ч н о с т и тепловых колебаний атомов в кристалле. Это справедливо также и для молекул, в которых средние межатомные расстояния также зависят от температуры.

Тензор теплового расширения

Рассмотрим изменение размеров кристалла при нагревании (термическая деформация) при постоянном давлении. Термическое расширение большинства кристаллов анизотропно и может быть описано полярной диаграммой коэффициента линейного расширения. Коэффициент линейного термического расширения

$$\alpha = \frac{1}{l} \frac{dl}{dT}, \quad (\text{XIV},101)$$

где l — длина кристалла при температуре T , dl — термическая деформация, вызываемая изменением температуры на dT . Изменение размеров кристаллов при нагревании от температуры T_1 до T_2 описывается экспоненциальной формулой

$$l = l_0 e^{\int_{T_1}^{T_2} \alpha(T) dT}, \quad (\text{XIV,102})$$

которая в предположении $\alpha = \text{const}$ упрощается

$$l = l_0 e^{\alpha(T_2 - T_1)}. \quad (\text{XIV,103})$$

Так как коэффициенты линейного расширения твердых тел малы и по порядку величины равны $\sim 10^{-5}$ град. $^{-1}$, то из (103) вытекает линейный закон расширения $l \approx l_0[1 + \alpha(T_2 - T_1)]$, справедливый для сравнительно небольших интервалов температур.

При равномерном нагревании кристалла отдельные его участки расширяются одинаковым образом и в целом кристалл испытывает однотипную деформацию, вызываемую изменением скалярной величины T . Вследствие анизотропии коэффициенты линейного расширения кристаллов всех систем, кроме кубической, зависят от направления. Термические деформации описываются тензором теплового расширения. Обозначим через α_{11} , α_{22} , α_{33} главные линейные коэффициенты по трем взаимно-перпендикулярным осям. Если первоначально кристалл имел форму шара с радиусом, равным единице, то после нагревания на 1° кристалл примет форму эллипсоида

$$\frac{x_1^2}{(1 + \alpha_{11})^2} + \frac{x_2^2}{(1 + \alpha_{22})^2} + \frac{x_3^2}{(1 + \alpha_{33})^2} = 1, \quad (\text{XIV,104})$$

изображающего собой тензор теплового расширения. Вследствие малости коэффициентов расширения уравнение эллипса теплового расширения можно представить в форме

$$x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = 1 + 2(\alpha_{11}x_1^2 + \alpha_{22}x_2^2 + \alpha_{33}x_3^2). \quad (\text{XIV,105})$$

Радиус-вектор эллипса можно записать в виде $r = 1 + g$, где g — коэффициент линейного расширения кристалла в направлении радиуса-вектора. Счевидно,

$$r^2 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = (1 + g)^2 \approx 1 + 2g. \quad (\text{XIV,106})$$

Сравнивая (105) и (106), получим

$$g = \alpha_{11}x_1^2 + \alpha_{22}x_2^2 + \alpha_{33}x_3^2. \quad (\text{XIV,107})$$

Так как радиусы-векторы эллипса теплового расширения близки к единице, то координаты x_1 , x_2 , x_3 равны косинусам углов, образуемых радиусом-вектором с осями координат. Полагая, что радиус-вектор совпадает с направлением новой оси, которую обозначим X_3 , выражение направляющих косинусов для нее запишем в виде $x_1 = c_{13}$; $x_2 = c_{23}$; $x_3 = c_{33}$. В окончательной форме коэффициент линейного расширения кристалла по произвольному направлению запишется в виде

$$g = \alpha_{11}c_{13}^2 + \alpha_{22}c_{23}^2 + \alpha_{33}c_{33}^2. \quad (\text{XIV,108})$$

Для кубического кристалла $\alpha_{11} = \alpha_{22} = \alpha_{33}$, $g = \text{const}$, и эллипсoid теплового расширения, так же как и для изотропного тела, превращается в шар. Для кристаллов остальных систем, имеющих оси симметрии с кратностью выше C_1 , эллипсoid теплового расширения определенным образом ориентирован относительно осей симметрии.

В одноосных кристаллах (тетрагональная, гексагональная и ромбодиэдрическая сингонии) эллипсоид теплового расширения представляет собой эллипсоид вращения с осью вращения, параллельной главной оси кристалла. В кристаллах остальных систем эллипсоид вращения является трехосным эллипсомондом. В ромбических кристаллах главные оси эллипса теплового расширения параллельны двум осм симметрии, и его положение определяется однозначно относительно кристаллографических осей. В моноклинных кристаллах параллельно моноклинной оси расположена одна из главных осей тензора теплового расширения, а две другие его оси лежат в моноклинной плоскости и их положение относительно осей кристалла определяется с помощью одного угла. В триклинических кристаллах положение эллипса теплового расширения не связано непосредственно с кристаллографическими осями и определяется с помощью трех углов.

Опытные данные

Опытные значения коэффициентов теплового расширения кристаллов разных сингоний приведены в табл. 67.

Таблица 67

Коэффициенты теплового расширения некоторых кристаллов при комнатной температуре ($10^6 \cdot \text{град}^{-1}$)

Сингония	Кристалл	α_{11}	α_{22}	α_{33}
Кубическая	алмаз	0,6		
Тетрагональная	β -Sn	30,5		15,5
Гексагональная	α -кварц	13,7		7,5
Ромбодиэдрическая	кальцит	5,56		24,9
Ромбическая	α -U	21,7	— 1,5	23,2
Моноклинная	пара-нитроанилин	150,3	7,5	24,0

Наименьший коэффициент линейного расширения имеется у алмаза, атомы углерода в котором связаны прочными ковалентными силами. Наибольшее значение — у органического молекулярного кристалла пара-нитроанилина. В уране и кальците один из коэффициентов линейного расширения отрицателен.

В табл. 68 приведены значения коэффициентов линейного расширения для ряда кубических металлов при разных температурах.

Таблица 68

Температурная зависимость коэффициентов линейного расширения $\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$ для некоторых кубических металлов

Металл	Коэффициенты линейного расширения при следующих температурах							
	— 200°	— 100°	0°	100°	200°	400°	600°	800°
Al	7	19	22,5	24,5	26,5	30	31	—
Fe	3	10	11,6	12,7	13,5	14,8	16,0	—
W	—	4,2	4,3	4,5	4,7	4,9	5,2	5,5

С понижением температуры коэффициенты линейного расширения уменьшаются, а при приближении к температуре абсолютного нуля стремятся

к нулю. Термическое расширение зависит от формы кривой потенциальной энергии и от уровня тепловой энергии тела. Вблизи абсолютного нуля тепловое возбуждение квантованных вибраторов твердого тела становится очень малым, чем и объясняется стремление $\alpha \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$. Температурная зависимость коэффициента линейного расширения для металлов аналогична температурной зависимости теплоемкости. Связь между α и c , дается термодинамическим соотношением

$$\alpha = \frac{\gamma c_0}{3v}, \quad (\text{XIV}, 109)$$

известным под названием закона Грюнайзена; здесь x — коэффициент сжимаемости, γ — постоянная, значение которой для разных металлов лежит в пределах 1,5—2,5.

Термическое расширение и структура кристаллов

Особенности структуры кристалла проявляются в закономерностях теплового расширения. Это хорошо видно на примере кристаллов со слоистыми и цепочечными структурами. В качестве представителя слоистых кристаллов возьмем гексагональный графит, а цепочечных кристаллов — ромбоэдрический теллур. Коэффициенты теплового расширения параллельно a и перпендикулярно a_{\perp} главной оси для этих кристаллов имеют при комнатной температуре следующие значения:

Кристалл	$\alpha \cdot 10^6$	$\alpha_{\perp} \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$
Графит	28,2	—1,5
Теллур	—1,6	27,2

Наибольшее увеличение размеров кристалла при нагревании происходит по направлению наиболее слабых связей. В слоистом кристалле это будет направление, перпендикулярное к плоскостям слоев. Поэтому в кристалле графита, а также в кристаллах белого олова и цинка α_{\perp} имеет наибольшее значение. В цепочечном кристалле направления слабых связей перпендикулярны направлению осей цепочек. Поэтому в кристалле теллура наибольшее значение имеет коэффициент α_{\parallel} . Отрицательные значения коэффициентов α_{\perp} у графита и α_{\parallel} у теллура обусловлены анизотропией тепловых колебаний. В слоистом кристалле максимальные тепловые смещения атомов перпендикулярны к плоскостям атомных сеток, а в цепочечном — к оси цепочек.

При известных условиях резко выраженная анизотропия тепловых колебаний может привести к сокращению размеров кристалла соответственно вдоль оси цепочки и по направлениям, лежащим в плоскости атомных сеток.

Интересны изменения размеров кристалла кварца при нагревании. В то время как размеры осей a и c элементарной ячейки a -кварца при нагревании увеличиваются, у β -кварца наблюдается сжатие обеих осей (рис. 249, а). Напомним, что структуры обеих модификаций кварца представляют собой пространственные сетки кремний-кислородных тетраэдров, связанных друг с другом углковыми валентными связями атомов кислорода. Атомы кислорода в кремний-кислородных сетках могут совершать крутильные колебания, подобные колебаниям, совершаемым атомами теллура в спиральных цепочках этого кристалла. Механизм теплового сжатия кристалла теллура и β -кварца может быть одинаковым.

Изменение размеров кристаллов сегнето- и антисегнетоэлектриков при переходе через точки Кюри аномально. На рис. 249, б показано изменение объема элементарной ячейки PbTiO_3 , который в сегнетоэлектрической об-

ласти ниже $T_k = 485^\circ\text{C}$ является тетрагональным, а выше точки превращения в паразелектрической области — кубическим. Кубический титанат свинца при нагревании расширяется, то есть ведет себя как и большинство других кристаллов, тогда как объем тетрагональной модификации при нагревании уменьшается, причем наибольшее сжатие имеет место в точке Кюри. Переход через сегнетоэлектрическую точку Кюри связан с резким

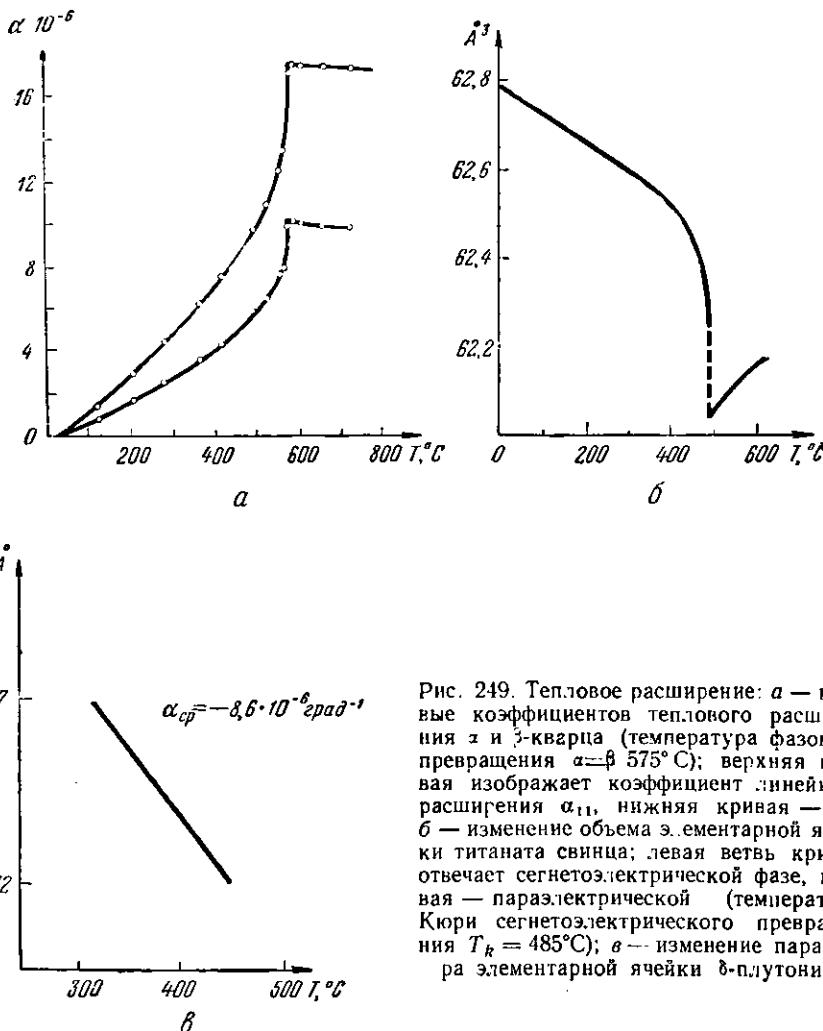


Рис. 249. Термовое расширение: *a* — кривые коэффициентов теплового расширения α и β -кварца (температура фазового превращения $\alpha=\beta$ 575°C); верхняя кривая изображает коэффициент линейного расширения α_{11} , нижняя кривая — α_{33} ; *b* — изменение объема элементарной ячейки титаната свинца; левая ветвь кривой отвечает сегнетоэлектрической фазе, правая — паразелектрической (температура Кюри сегнетоэлектрического превращения $T_k = 485^\circ\text{C}$); *c* — изменение параметра элементарной ячейки δ -плутония.

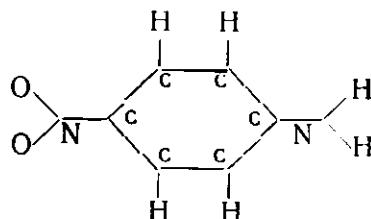
изменением теплоемкости. Обратная величина объема элементарной ячейки PbTiO_3 дает кривую, аналогичную λ -кривой.

В ферромагнитных сплавах переход в парамагнитное состояние также сопровождается сжатием элементарной ячейки. Если это сжатие соответствует нормальному термическому расширению, то результатирующее изменение объема может быть близко к нулю. Подобная компенсация имеет место в сплаве железа с 3% никеля (инвар), который обладает нулевым коэффициентом расширения в широком интервале температур.

Весьма интересно поведение при нагревании одной из модификаций плутония. Дельта-плутоний, существующий в области температур 319 — 451°C ,

имеет структуру гранецентрированного куба, то есть одну из простых и нормальных металлических структур. При нагревании параметр элементарной ячейки δ -плутония убывает почти по линейному закону (рис. 249, в), что соответствует отрицательному коэффициенту расширения $\alpha_{ср.} = -8,6 \times 10^{-6}$ град⁻¹. Это сжатие связано, по-видимому, с термическим возбуждением новых валентностей. По этой причине удельный объем следующей температурной модификации δ' -Ри равен удельному объему δ -Ри, а удельный объем наиболее высокотемпературной модификации ϵ -Ри даже несколько понижается.

Зависимость теплового расширения от структуры и прочности сил связей хорошо видна на примере кристалла пара-нитроанилина. Молекула пара-нитроанилина имеет следующее строение:



К бензольному кольцу присоединены: с одной стороны — нитрогруппа NO_2 , с другой стороны (в пара-положении) — аминная группа NH_2 . При взаимодействии молекул между нитрогруппой одной молекулы и аминной

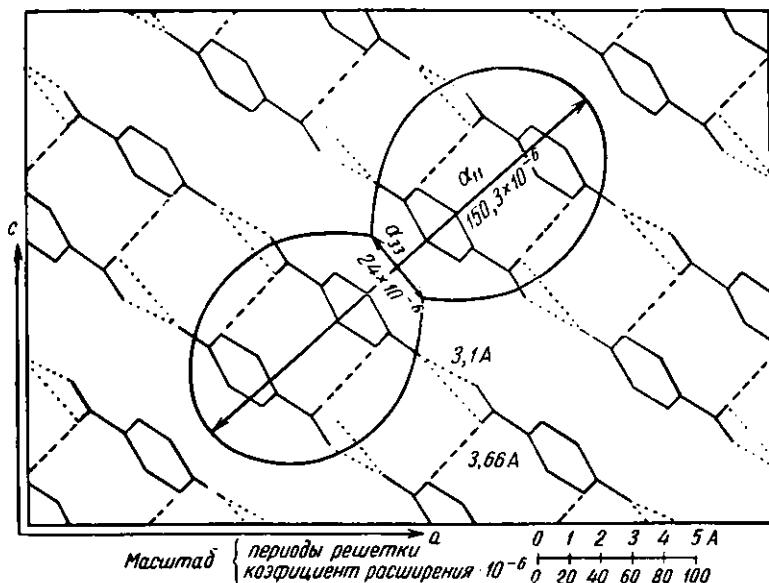


Рис. 250. Связь тензора теплового расширения со структурой кристалла пара-нитроанилина

группой другой молекулы могут возникать водородные связи $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{N}$, что подтверждается опытными данными. На рис. 250 показана проекция структуры кристалла пара-нитроанилина на моноклинную плоскость (атомы водорода не изображены). Хорошо видно цепочечное расположение молекул, обусловленное водородными связями, проведенные пунктирными линиями.

Длина водородных связей 3,06 Å значительно короче наименьшего межмолекулярного расстояния 3,66 Å между цепочками, соответствующего действию обычных сил Ван-дер-Ваальса. Приведена также полярная диаграмма линейного коэффициента теплового расширения g кристалла для направлений, лежащих в моноклинной плоскости, показывающая резкую анизотропию теплового расширения. Наименьшее значение $g = a_{33}$ имеет приблизительно в направлении водородных связей (в направлении цепочек молекул), а наибольшее значение $g = a_{11}$ — в направлении, приблизительно перпендикулярном к цепочкам. Главная ось эллипсоида теплового расширения $(1 + g)^2$, параллельная a_{11} , образует с осью a кристалла угол $\sim 40^\circ$. Положение эллипсоида теплового расширения относительно кристаллографических осей определяется особенностями расположения молекул. Анизотропия теплового расширения обусловлена анизотропией межмолекулярных сил, и в первую очередь распределением в данном кристалле водородных связей.

Расчет коэффициента термического расширения

При низких температурах колебания атомов можно считать линейными, возвращающую силу — гуковской, а потенциальную энергию колебаний — параболической. Любое колебание решетки можно разложить на систему нормальных независимых гармонических колебаний. Эти колебания не взаимодействуют друг с другом. Если кристалл однороден и отсутствуют искажения структуры, вызванные атомами примесей или механическими деформациями, то упругие волны распространяются в кристалле как в однородной среде, без рассеяния. Волны решетки будут отражаться и рассеиваться только на границах кристалла. С повышением температуры и увеличением амплитуд тепловых колебаний последние станут нелинейными. Закон Гука для таких колебаний перестанет соблюдаться и в выражении возвращающей силы появится квадратичный член

$$f(\xi) = \beta\xi - \gamma\xi^2 \quad (\beta > 0; \gamma > 0), \quad (\text{XIV},110)$$

где ξ — смещение атома из положения равновесия. Если коэффициент теплового расширения положителен, то и знак коэффициента ангармоничности — положителен. В выражении потенциальной энергии осциллятора появится кубический член

$$U(\xi) = \frac{1}{2}\beta\xi^2 - \frac{1}{3}\gamma\xi^3. \quad (\text{XIV},111)$$

Возьмем линейную цепочку связанных осцилляторов. Число атомов, имеющих в среднем по времени смещение $\bar{\xi}$, вызванное тепловым движением, определяется множителем Больцмана $e^{-U(\xi)/kT}$. Следовательно, смещение $\bar{\xi}$ в системе осцилляторов имеет вес $\bar{\xi}e^{-U(\xi)/kT}$. Среднее смещение

$$\bar{\xi} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \bar{\xi} e^{-U(\xi)/kT} d\xi}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-U(\xi)/kT} d\xi} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \bar{\xi} e^{-\frac{\beta\xi^2}{2kT}} \cdot e^{\frac{\gamma\xi^3}{3kT}} d\xi}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta\xi^2}{2kT}} \cdot e^{\frac{\gamma\xi^3}{3kT}} d\xi}. \quad (\text{XIV},112)$$

Разлагаем ангармонический экспоненциальный множитель в ряд

$$e^{\frac{\gamma\xi^3}{3kT}} = 1 + \frac{\gamma\xi^3}{3kT} + \dots$$

Учитывая, что энергия ангармонической поправки по сравнению с тепловой энергией мала $\frac{1}{3} \gamma \xi^3 \ll kT$, в знаменателе (112) ограничиваемся первым членом разложения, а в числителе берем два первых члена разложения. Если в числителе также ограничиться первым членом разложения, то получим нечетную функцию ξ , для которой $\xi = 0$. Это показывает, что в системе гармонических осцилляторов равновесные расстояния между частицами не зависят от температуры и, следовательно, $a = 0$.

При сделанных выше приближениях формула (112) принимает вид

$$\bar{\xi} = \frac{\gamma \int_{-\infty}^{+\infty} \xi^4 e^{-\frac{\xi^2}{2kT}} d\xi}{3kT \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\xi^2}{2kT}} d\xi}. \quad (\text{XIV},113)$$

Для интегрирования пользуемся формулой*

$$\int_0^\infty x^{2a} e^{-px^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2a-1)}{2^{a+1} p^a} \sqrt{\frac{\pi}{p}}. \quad (\text{XIV},114)$$

Выполняя интегрирование, получим

$$\xi = \frac{\gamma k T}{\beta^2}. \quad (\text{XIV},115)$$

Относительное удлинение цепочки при расчете на одно межатомное расстояние

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\xi}{a} = \frac{\gamma k T}{a^3 \beta^2} = \alpha T.$$

Откуда коэффициент линейного расширения

$$\alpha = \frac{\gamma k}{a^3 \beta^2}. \quad (\text{XIV},116)$$

Знак коэффициента расширения определяется знаком γ . Если асимметрия кривой потенциальной энергии такова, что при сближении частиц энергия возрастает быстрее, чем при их удалении (распространенный случай), то $\gamma > 0$ и, следовательно, нагревание тела приведет к расширению.

Разложим потенциальную энергию взаимодействия частиц в ряд Тейлора:

$$U(r) = U(r_0 + \xi) = U_0 + \left(\frac{dU}{dr}\right)_0 \xi + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_0 \xi^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3U}{dr^3}\right)_0 \xi^3 + \dots \quad (\text{XIV},117)$$

При равновесии $\left(\frac{dU}{dr}\right)_0 = 0$. Сравнивая (111) с (117), находим

$$\beta = \left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_0, \quad \gamma = -\frac{1}{2} \left(\frac{d^3U}{dr^3}\right)_0 = -\frac{1}{2} \left(\frac{d\beta}{dr}\right)_0 \approx \frac{\beta}{2r_0}. \quad (\text{XIV},118)$$

Подставляя это значение γ в (116), получим ($r_0 = a$)

$$\alpha = \frac{\gamma k}{2a^3 \beta^2} = \frac{k}{2a^3 E} = \frac{N_k}{2Na^3 E} = \frac{R}{2vE}, \quad (\text{XIV},119)$$

* См. Г. Б. Двойт. Таблицы интегралов. ИЛ, М., 1948, формула (861.7).

где E — модуль Юнга. Из рассмотрения упругого растяжения, отнесенного одной элементарной ячейке, имеем

$$F = E a^3 \frac{dr}{a} = \beta dr.$$

Отсюда $\beta = Ea$. Оценка по формуле (119) дает

$$\alpha = \frac{R}{2vE} \approx \frac{107}{10 \cdot 10^{11}} = 10^{-5} \text{ град}^{-1},$$

что по порядку величины соответствует данным опыта.

Задачи

1. а) Найти связь между коэффициентами объемного расширения α , объемной сжимаемости β , термической упругости γ ; б) проверить полученную формулу для идеального газа.
2. Найти в общем случае $c_p - c_v$. (Указание: использовать условие полного дифференциала энтропии.)
3. Найти значение $c_p - c_v$ для железа при 700°C ($\alpha = 5 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$; $\beta = 5,9 \cdot 10^{-7} (\text{кг}/\text{см}^2)^{-1}$; плотность $\rho = 7,9 \text{ г}/\text{см}^3$).
4. Найти выражение теплопроводности твердого тела по Эйнштейну.
5. а) Для одноосного кристалла определить положение направлений нулевого расширения, б) проанализировать полученную формулу, в) найти положение направлений нулевого расширения для кальцита.
6. Найти коэффициенты термического расширения одноосного кристалла, если известны объемный коэффициент расширения и изменение отношения осей c/a при нагревании.
7. Определить положение и величину осей эллипсоида теплового расширения для моноклинного кристалла *.

* Относительно определения тензоров теплового расширения моноклинных и триклинических кристаллов См. З. И. Ежкова, Г. С. Жданов, М. М. Уманский. Кристаллография, 4, 723, 1959.

ГЛАВА XV

САМОДИФФУЗИЯ И ДИФФУЗИЯ В КРИСТАЛЛАХ

§ 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПЫТНЫЕ ДАННЫЕ

Флуктуации тепловой энергии. Образование вакансий и внедренных атомов в кристалле

Тепловое движение частиц в твердых телах (кристаллах и стеклах) представляет собой колебания около определенных положений равновесия, сохраняющих расположение в пространстве относительно друг друга. В результате флуктуаций тепловой энергии некоторые атомы приобретают энергию, значительно превышающую среднюю ее величину, приходящуюся на частицу. Такие атомы могут преодолеть потенциальные барьеры, удерживающие их в равновесных положениях кристаллической структуры и покинуть эти места, заняв неравновесные положения (межузлия) среди других атомов. В этом случае в кристаллической решетке образуются также и вакантные места (дырки), соответствующие равновесным положениям, не занятые атомами. Дырка в решетке легко может быть занята одним из соседних атомов, что связано с перемещением дырки в кристалле и, в конечном счете, с перемещением атомов. Внедренные атомы также обладают большей подвижностью, чем атомы, занимающие в кристалле равновесные положения. Таким образом, атомы в твердом теле могут постепенно перемещаться со скоростью, возрастающей с повышением температуры тела.

Явление диффузии в твердых телах играет важную роль в осуществлении таких процессов, как термохимическая обработка (цементация, азотирование, цианирование, хромирование и т. д.), приводящая к созданию прочных и твердых поверхностных или защитных слоев (оксидные пленки на поверхности алюминия). Процессы диффузии играют важную роль при коррозии и в ряде фазовых превращений, протекающих в твердых телах. Метод получения металлов и сплавов из порошков (порошковая металлургия) путем спекания основан на явлении диффузии.

Диффузионные перемещения атомов происходят и в чистых металлах. В отличие от собственно диффузии (перемещение химически разнородных атомов), явление перемещения одинаковых атомов называют самодиффузией. Самодиффузия имеет место в кристаллах, жидкостях и газах. Явления самодиффузии играют важную роль в осуществлении процессов отдыха и рекристаллизации, протекающих при нагреве деформированных металлов.

Основные уравнения диффузии

Процессы диффузии сравнительно просто наблюдать, если в начальный момент имелось неоднородное распределение компонентов. При нагревании диффузия обычно приводит к выравниванию концентрации c . Измеряя из-

менение концентрации с течением времени в различных точках образца, можно получить количественную характеристику процесса диффузии. Количество продиффундированного вещества dm за время dt в простейшем случае определяется уравнением

$$dm = -DS \frac{dc}{dx} dt, \quad (\text{XV},1)$$

где $\frac{dc}{dx}$ — градиент концентрации, S — площадь поверхности, нормальной к градиенту концентрации, через которую проходит диффузионный поток вещества, и D — коэффициент диффузии, характеризующий скорость диффузии. В более общем случае для неоднородного распределения концентрации и нестационарного процесса, когда концентрация меняется со временем, диффузия описывается дифференциальным уравнением вида (I, 13), в котором $v = c$. Для стационарного процесса $\frac{dc}{dt} = 0$ уравнение (I, 13) переходит

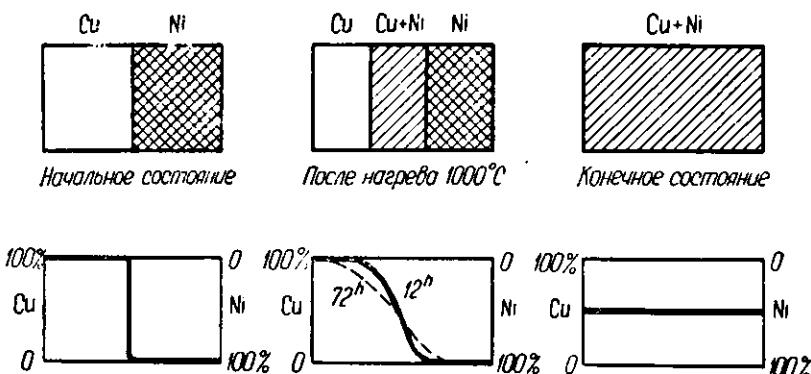


Рис. 251. Различные стадии диффузии в бинарном сплаве

в уравнение $q = -D \frac{dc}{dx}$ (где q — диффузионный поток), соответствующее уравнению (1).

Можно найти решение уравнения диффузии для различных случаев. Представим себе, что два разнородных куска металла соединены торцовыми поверхностями и выдерживаются при достаточно высокой температуре, когда скорость диффузии велика. Распределение концентраций в различные моменты времени будет характеризоваться кривыми, приведенными на рис. 251. Измеряя экспериментально распределение концентрации для какого-либо момента времени и проводя сравнение с теоретической кривой, можно определить коэффициенты диффузии для температуры опыта. В некоторых случаях скорость диффузии в твердых телах может быть весьма значительна. Так, при 300°C скорость диффузии золота в свинце превышает скорость диффузии хлористого натрия в водном растворе при комнатной температуре.

Пусть Q — величина потенциального барьера (энергия активации диффузии), который необходимо преодолеть атомам в кристаллической решетке для осуществления диффузионного перемещения. Температурная зависимость коэффициента диффузии определяется законом Больцмана

$$D = Ae^{-\frac{Q}{kT}}. \quad (\text{XV},2)$$

Величины A и Q почти не зависят от температуры, но в значительной мере зависят от состава. В некоторых случаях

$$A = Ca^a Q, \quad (\text{XV},3)$$

где a — межатомное расстояние и C — постоянная.

Измерение коэффициента самодиффузии с помощью меченых атомов

Формула (2) применима и к самодиффузии. Определить скорость самодиффузии экспериментально прямым путем до недавнего времени не удавалось. Однако с открытием искусственной радиоактивности положение существенно изменилось, так как оказалось возможным измерить скорость перемещения меченых атомов — радиоактивных изотопов того же самого элемента, вводимых в качестве примеси. Первое применение искусственно радиоактивных изотопов для указанных целей было осуществлено в Ленинграде А. Загрубским (1937), измерившим скорость самодиффузии в золоте. Искусственная радиоактивность создавалась путем облучения обычного золота нейтронами от радий-бериллиевого источника. Слой радиоактивного золота электролитически наносился на поверхность золотой пластинки. Скорость самодиффузии после прогрева при разных температурах определялась по уменьшению активности препарата.

Коэффициент самодиффузии золота		
T, K	1073	1173
$D, \frac{см^2}{сутки}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$
		$1,4 \cdot 10^{-6}$

Опытные данные для коэффициента самодиффузии золота приводят к формуле

$$D = 7,94 \cdot 10^5 e^{-\frac{62900}{RT}} \frac{см^2}{сутки}. \quad (\text{XV},4)$$

Работа активации самодиффузии $Q = 62,9$ ккал/моль составляет около $\frac{2}{3}$ полной энергии сублимации золота ($L = 92,0$ ккал/моль при комнатной температуре).

Энергия активации самодиффузии и диффузии в металлах

Энергии активации диффузии и самодиффузии для некоторых металлов приведены в табл. 69. Эти энергии для различных атомов при диффузии в одном и том же растворителе значительно отличаются. Чем больше химически различаются растворитель и диффундирующие атомы, тем энергии диффузии меньше. Наибольшие значения в соответствующих рядах имеют энергии самодиффузии. Эту закономерность можно объяснить тем, что при уменьшении химического различия атомов прочность связи атомов в решетке должна увеличиваться.

Углерод и азот в железе образуют твердый раствор внедрения. Диффузия этих атомов в решетке железа, проходящая с заметной скоростью, показывает возможность диффузионного перемещения атомов по междуузлям. Скорость диффузии зависит от состояния материала (величины зерна, внутренних напряжений). Скорость диффузии тория в вольфраме заметно возрастает с уменьшением величины зерен вольфрама. Это показывает, что атомы

Таблица 69

Энергии активации диффузии и само диффузии

Растворитель	Растворимое	Q , эв
Cu	Cu	2,5
	Zn (10%)	1,8
	Zn (30%)	1,8
	Sn (10%)	1,7
Pb	Pb	1,2
	Sn	1,04
	Tl	0,91
	Cd	0,78
	Ag	0,66
	Au	0,57
Fe	C N	1,6 1,5

тория преимущественно дифундируют по границам кристаллов. Для диффузии цинка в меди зависимость скорости от величины зерна не наблюдается. Атомы цинка дифундируют как по границам, так и через кристаллы меди. Скорость диффузии цинка в медь существенно зависит от состава сплава. По мере увеличения концентрации цинка будут образовываться соединения промежуточного состава (фазы β , γ , ε). Вдоль диффузионного потока установится распределение фаз (рис. 252), соответствующее диаграмме состояния медь — цинк. Скорость диффузии цинка в различных фазах различна.

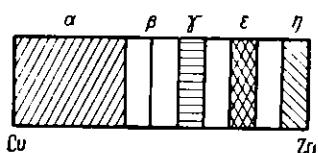


Рис. 252. Распределение фаз в диффузионном потоке

Величина зерна не наблюдается. Атомы цинка дифундируют как по границам, так и через кристаллы меди. Скорость диффузии цинка в медь существенно зависит от состава сплава. По мере увеличения концентрации цинка будут образовываться соединения промежуточного состава (фазы β , γ , ε). Вдоль диффузионного потока установится распределение фаз (рис. 252), соответствующее диаграмме состояния медь — цинк. Скорость диффузии цинка в различных фазах различна.

§ 2. МЕХАНИЗМ ДИФФУЗИИ В КРИСТАЛЛАХ

Возможны различные перемещения атомов в кристаллической решетке. Для кристалла с идеальной ненарушенной структурой, при условии сохранения этой идеальной структуры, возможны два способа диффузии (рис. 253): а) одновременный обмен местами пары атомов 2 и 2 б) кольцевая диффузия, когда одновременный обмен местами совершает большая группа атомов. На рис. 253 показаны примеры кольцевой диффузии для треугольника и шестиугольника. Для плотно упакованного шарового слоя группа из шести атомов образует правильный шестиугольник, приближающийся к кольцу. Одновременный обмен местами пары атомов в плотно упакованной структуре требует преодоления большого потенциального барьера, связанного с раздвижением соседних атомов. При групповом перемещении атомов в кольцевом механизме диффузии доля энергии потенциального барьера, приходящаяся на

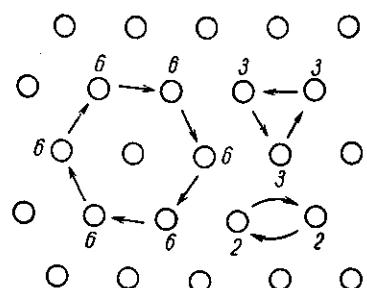


Рис. 253. Диффузия по механизму обмена атомов местами (обмен двух атомов, трех атомов и шести атомов)

один атом, будет соответственно меньше, чем при обмене пары атомов местами. Однако эта энергия возрастает с увеличением числа атомов в кольце и вероятность осуществления такого процесса за счет флюктуационного накопления необходимой тепловой энергии резко падает.

В реальном кристалле возможны два основных типа дефектов структуры атомарного порядка: вакантный незанятый узел A (дырка) (рис. 254) и внедренный в междуузлие атом A' (рис. 254). Вероятность диффузионного перемещения атомов в реальном кристалле больше, чем в идеальном, по двум причинам. Во-первых, диффузия в реальном кристалле может осуществляться путем перемещения отдельных атомов, а не групп атомов, и, во-вторых, потенциальные барьеры в этом случае меньше. На рис. 255, a показана схематическая кривая потенциальной энергии вдоль одного из атомных рядов кристалла со строго периодической структурой. Кривые потенциальной энергии для кристалла с нарушенной структурой изображены на рис. 255, b (дефект типа дырки) и на рис. 255, c (дефект типа внедренного атома).

Указанные виды нарушений структуры могут возникать в идеальном кристалле за счет теплового движения. Пусть u — энергия, которая не-

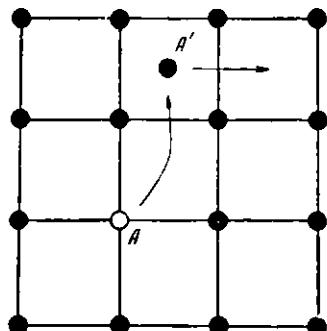


Рис. 254. Одновременное образование вакансии (дырки) и внедренного атома

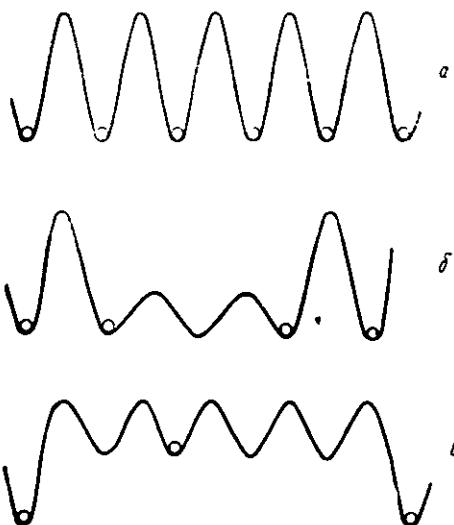


Рис. 255. Кривые потенциальной энергии для
а — периодического ряда, б — вакансии;
в — внедренного атома

обходима для перевода атома из равновесного положения в кристаллической решетке (узла) в положение между соседними атомами (междуузлие) (рис. 254). Этот процесс, по Я. И. Френкелю, можно рассматривать как внутреннее «испарение», сопровождающееся частичной диссоциацией кристалла. При каждом акте внутреннего испарения образуются дефекты обоих типов: дырки и внедренные атомы. Поэтому кристалл даже простого однокомпонентного вещества при температуре, отличной от 0°K , представляет собой твердый раствор «примесей» двух типов: дырок и дислоцированных атомов*. Каждой температуре соответствует определенная равновесная концентрация дефектов того или другого типа. Число дислоцированных атомов пропорционально

* Мы здесь отвлекаемся от того, что большинство кристаллов простых веществ (исключая лишь естественные моноизотопные элементы, например натрий, или искусственно разделенные изотопные смеси) представляет собой изотопные растворы, в которых возможна различная степень неупорядоченности в расположении изотопов в решетке кристалла. Эта неупорядоченность при нерациональном соотношении состава изотопных смесей сохранится и при абсолютном нуле температуры.

$e^{-\frac{E}{kT}}$. Образование дырки возможно и другим способом, а именно путем выброса одного из атомов поверхностного слоя (рис. 256), причем этот атом сохраняет частичную связь с кристаллом и переходит в адсорбированное состояние. Образовавшаяся дырка может затем уйти в глубь кристалла путем перескоков соседних атомов.

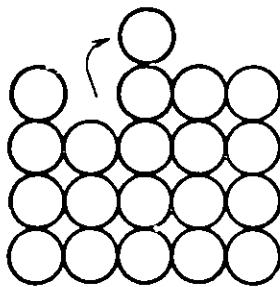


Рис. 256. Образование дырки на поверхности кристалла

Этот процесс образования дырок можно рассматривать как растворение кристаллом окружающей его пустоты (Я. И. Френкель). Часть атомов, адсорбированных на поверхности кристалла, может внедриться в кристалл и образовать дефекты второго типа. Если процесс внутреннего испарения создает равное количество дефектов обоих типов, то независимые процессы образования и исчезновения дырок и дислокированных атомов на поверхности кристалла нарушают этот баланс и могут привести к различному соотношению дефектов. Переход одного из атомов поверхностного слоя в адсорбированное состояние требует затраты меньшей энергии, чем это необходимо для полного испарения, так как при этом разрывается меньшее число связей. Поэтому этот процесс более вероятен, чем процесс полного испарения.

Для примерной оценки концентрации атомарных дефектов в кристалле примем, что $u = L$, где L — теплота сублимации. При этом предположении концентрация дефектов в кристалле будет равна плотности насыщенного пара над кристаллом. В кристалле, содержащем N атомов, число дефектов

$$N' = Ne^{-\frac{L}{RT}} \quad (\text{XV},5)$$

В табл. 70 приведены относительные количества дефектов, вычисленные по формуле (5) для кристалла кадмия, для которого $L = 23 \text{ ккал/моль}$.

Таблица 70

Концентрация атомарных дефектов в кристалле

T, °K	N'/N	τ
300	10^{-18}	$10^5 \text{ сек} \approx 1 \text{ сутки}$
600	10^{-9}	10^{-4} сек

Концентрация дефектов, хотя и растет чрезвычайно быстро с повышением температуры, но в рассматриваемом случае остается очень малой (в некоторых случаях концентрация дырок может быть значительно больше и вблизи точки плавления составлять около 1 % объема кристалла). Однако абсолютное количество дефектов на единицу объема кристалла вследствие огромного числа атомов оказывается очень большим. Так в 1 см³ кадмия содержится $N \approx 10^{22}$ атомов. При комнатной температуре в каждом кубическом сантиметре металла содержится $N' = 10^4$ дырок, а вблизи точки плавления кадмия число дырок составляет $N' = 10^{13}$. Электрические и оптические свойства полупроводников в сильной степени зависят от ничтожного, соответствующего по порядку величины цифрам табл. 70, количества примесей и дефектов. Указанные концентрации дефектов играют основную роль в явлениях диффузии в обычных кристаллах.

Приведем некоторые расчеты скоростей перемещения атомов по дырочному механизму. Найдем скорость перемещения дырки в кристалле. Если Δu — высота потенциального барьера перескока атома в дырку, то $e^{-\frac{\Delta u}{kT}}$ пропорционально вероятности «испарения» атомов, окружающих дырку, в данную дырку. Эта вероятность обратно пропорциональна времени жизни атома около дырки: $\tau = Ae^{\frac{u}{kT}}$. При отсутствии потенциального барьера атом будет двигаться со средней тепловой скоростью v_0 . В этом случае время жизни атома равно времени перемещения его на одно межатомное расстояние $A = \tau_0 = \frac{a}{v_0} = \frac{10^{-8}}{5 \cdot 10^4} = 2 \cdot 10^{-13}$ сек. Это время по порядку величины соответствует периоду собственных колебаний атомов в решетке. Таким образом,

$$\tau = \tau_0 e^{-\frac{\Delta u}{kT}}. \quad (\text{XV.6})$$

Время жизни атома сильно зависит от температуры. Если воспользоваться цифрами табл. 70, то есть положить, что $\Delta u = 23$ ккал/моль, то получим времена жизни атомов, приведенные в третьей колонке. При комнатной температуре дырка движется со скоростью один перескок на межатомное расстояние в сутки, тогда как при 300°C каждая дырка за 1 сек совершают 10^4 перескоков.

Найдем среднюю скорость перемещения атомов при диффузии по дырочному механизму. Вероятность нахождения одной из дырок у данного атома равна $N'/N = e^{-\frac{u}{kT}}$. Вероятность перемещения атома, соседнего с дыркой, на 1 шаг за время dt будет $\frac{dt}{\tau}$. Вероятность перемещения за указанный промежуток времени на 1 шаг любого атома кристалла равна вероятности сложного события $\frac{dt}{\tau} \cdot \frac{N'}{N} = \frac{dt}{\theta}$, где θ — время жизни рассматриваемого атома. Отсюда

$$\theta = \tau \frac{N}{N'} = \tau e^{\frac{u}{kT}} = \tau_0 e^{\frac{u + \Delta u}{kT}}. \quad (\text{XV.7})$$

Средняя скорость перемещения атома по дырочному механизму

$$v = v_0 e^{-\frac{u + \Delta u}{kT}}.$$

§ 3. ДИФФУЗИЯ В ДЕФОРМИРОВАННЫХ СПЛАВАХ. ВОСХОДЯЩАЯ ДИФФУЗИЯ

Диффузия в деформированных сплавах, имеющих значительные внутренние напряжения, может привести к перераспределению компонентов раствора в направлении, отличающемся от равномерного распределения. В качестве исходного рассмотрим бинарный твердый раствор без внутренних напряжений с равномерным распределением компонентов раствора А и В. Атомные радиусы у обоих компонентов различны ($r_A > r_B$). Расположение атомов в таком твердом растворе при статистически неупорядоченном размещении схематически показано на рис. 257, а.

Подвергнем кристалл неоднородной упругой деформации. Примером такой деформации может служить упругий изгиб. При упругом изгибе в наружных зонах, испытывающих в основном деформацию растяжения, в среднем будет наблюдаться увеличение объема элементарных ячеек кристалла, тогда как во внутренних зонах, испытывающих в основном деформацию сжатия, будет иметь место уменьшение объема. В результате деформаций

растяжения и сжатия энергия изогнутого кристалла будет больше энергии недеформированного кристалла на величину энергии упругой деформации. Если кристалл освободить от внешних деформирующих сил, то под действием внутренних упругих напряжений кристалл будет стремиться вернуться в исходное недеформированное состояние.

Предположим, что кристалл закреплен в изогнутом состоянии и нагревается до температуры, когда скорость диффузии становится достаточно большой. В этих условиях переход к более равновесному состоянию с минимумом свободной энергии будет означать уменьшение суммарной энергии упругой деформации. Для твердого раствора с атомами различного размера уменьшение упругой энергии может произойти, если атомы большого радиуса расположатся преимущественно в растянутых участках, то есть во внешних зонах, а атомы меньшего радиуса — в сжатых участках, как это показано на рис. 257, б.

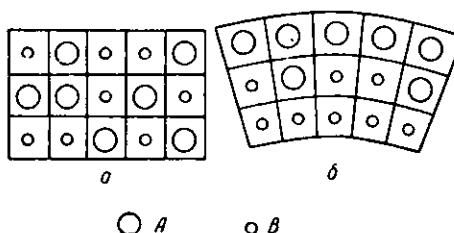


Рис. 257. Диффузия в твердом растворе:
а — без напряжений; б — с внутренними напряжениями

Это энергетически выгодное распределение компонентов твердого раствора может осуществиться в результате направленной диффузии больших атомов в растянутые участки, а маленьких атомов — в сжатые участки кристалла. На возможность такого хода диффузии, приводящей к возрастанию градиента концентрации (восходящая диффузия), указал С. Т. Конобеевский, объяснивший экспериментальные данные, полу-

ченные Я. П. Селиским при рентгенографическом исследовании влияния низкотемпературного отжига на деформированные сплавы магния ($r_{Mg} = 1,63 \text{ \AA}$) с алюминием ($r_{Al} = 1,43 \text{ \AA}$) и цинком ($r_{Zn} = 1,33 \text{ \AA}$). В этих сплавах наблюдалось сложное изменение интенсивности и ширины рентгеновских линий при отжиге. Вместо появления нормальных дублетов $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$, как это имело место при отжиге деформированного чистого магния, для его сплавов в ряде случаев наблюдалось появление «триплетов». В предельном случае при восходящей диффузии должна была бы наблюдаться картина, отвечающая наложению рентгенограмм двух твердых растворов с различными концентрациями алюминия. Это соответствовало бы удвоению линий на рентгенограмме, а для дублетных линий — появлению двух пар линий. Появление триплетов объясняется частичным наложением этих пар. Если после низкотемпературного отжига отжигать сплавы при более высокой температуре, когда происходит рекристаллизация, то возникшее перераспределение концентраций сохраняется и после рекристаллизации. Если отжигать деформированные сплавы сразу при высокой температуре, то на рентгенограмме рекристаллизованного сплава появляются нормальные дублеты. Это объясняется тем, что при быстром нагреве до высокой температуры происходит быстрое снятие внутренних напряжений путем отдыха, так же, как это осуществляется в чистых деформированных металлах. За короткий промежуток времени процессы диффузии не успевают пройти, и, следовательно, восходящая диффузия не будет наблюдаться. Явления диффузии в деформированных сплавах показывают необходимость обобщения закона Фика. Обобщенное уравнение диффузии имеет вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D' \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - D'' \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial x^2}, \quad (XV,8)$$

где ϵ — величина, характеризующая энергию упругих напряжений, $\frac{d\epsilon}{dx}$ — гра-

диент этих напряжений, D' — коэффициент обычной диффузии, D'' — коэффициент восходящей диффузии. Второй член в (8) берется с отрицательным знаком, так как восходящая диффузия приводит к усилению градиента концентрации.

§ 4. ДИФФУЗИЯ В ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Исследования скорости диффузии ионов свинца в $PbCl_2$ и $PbBr_2$, выполненные по методу меченых атомов с помощью естественно радиоактивного свинца, дали следующие зависимости для коэффициентов диффузии:

$$D_{PbCl_2} = 1,06 \cdot 10^7 e^{-\frac{38120}{RT}} \quad \text{и} \quad D_{PbBr_2} = 3,43 \cdot 10^4 e^{-\frac{30\ 000}{RT}}.$$

Отсюда скорость диффузии ионов свинца в бромиде свинца получается больше, чем в хлориде свинца, что связано с увеличением ионного радиуса брома по сравнению с хлором.

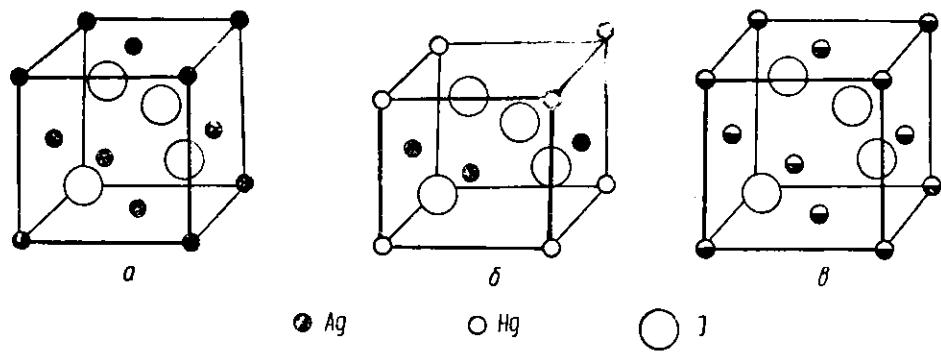
Данные о подвижностях ионов в твердых электролитах можно получить на основании измерений электропроводности кристаллов. Сравнение подвижностей ионов из данных по диффузии и данных по электропроводности показывает хорошее согласие в случае бромида свинца, где электропроводность при высоких температурах обусловлена движением катионов Pb^{++} . Для хлорида свинца получается значительное расхождение данных, так как измеренная электропроводность оказывается в 1000 раз больше вычисленной. Это показывает, что в хлориде свинца электропроводность обусловлена подвижностью анионов Cl^- .

Исследования при разных температурах показывают различную температурную зависимость подвижностей катионов и анионов. С понижением температуры подвижность ионов свинца падает быстрее, чем ионов йода. При $260^\circ C$ электропроводность на 40% обязана ионам Pb^{++} и на 60% — ионам J^- , а при $155^\circ C$ на долю ионов Pb^{++} приходится только 0,4% электропроводности. При низких температурах в указанных солях подвижность в основном обусловлена анионами, а при высоких температурах — катионами. При низких температурах электропроводность очень чувствительна к обработке образца и примесям.

Благодаря положительному температурному коэффициенту электропроводность с повышением температуры растет, но для большинства ионных кристаллов даже при высоких температурах она оказывается очень малой. Однако в некоторых веществах электропроводность становится исключительно большой. Такое поведение электропроводности находит объяснение в особенностях структуры этих веществ. Примером может служить йодид серебра, существующий в трех модификациях. Структуры первых двух модификаций γ -AgJ (тип сфалерита), β -AgJ (тип вюрцита) соответствуют хорошо известным низко- и высокотемпературным модификациям сульфида цинка ZnS . Кубическая структура высокотемпературной модификации α -AgJ, устойчивой выше $146^\circ C$, имеет период $a = 5,03 \text{ \AA}$ и содержит две частицы в ячейке. Ионы йода образуют объемноцентрированную структуру со статистическим расположением ионов серебра по дыркам этой структуры. Плотность α -AgJ на 15% больше, чем β -AgJ, а электропроводность вблизи точки перехода в 4000 раз больше электропроводности β -AgJ. Вблизи точки плавления ($552^\circ C$) электропроводность твердого α -AgJ несколько больше, чем расплавленного йодида серебра, тогда как для других солей при плавлении наблюдается возрастание электропроводности (для $NaCl$, например, в 3000 раз). Высокая электропроводность α -AgJ объясняется особенностями структуры этой модификации. В структуре α -AgJ

имеется значительное число дырок, которые могут быть заняты ионами серебра, но остаются вакантными, так как число дырок превышает число ионов серебра. Энергия активации диффузии ионов серебра по этим дыркам очень мала $Q = 600$ кал/г-атом.

Предположение о возможности использования вакантных дырок подтверждается исследованием структуры и электрических свойств двух полиморфных модификаций $\beta\text{-Ag}_2\text{HgJ}_4$.



$\beta\text{-AgJ}$ (тип сфалерита) $\beta\text{-Ag}_2\text{HgJ}_4$ (тетрагональный) $\alpha\text{-Ag}_2\text{HgJ}_4$ (кубический)

Рис. 258. Структуры полиморфных модификаций Ag_2HgJ_4

морфных модификаций Ag_2HgJ_4 , близких по структуре $\beta\text{-AgJ}$. Введение двухвалентных ионов ртути в йодид серебра приводит к образованию дырок по схеме $\text{Ag}_4\text{J}_4 \rightarrow \text{Ag}_2\text{Hg}\overset{\partial}{\text{d}}\text{J}_4$, где символом ∂ обозначена дырка в структуре. На рис. 258 показана связь структур рассматриваемых веществ. Во всех случаях ионы йода образуют структуру гранецентрированного типа. Ионы серебра в $\beta\text{-AgJ}$ занимают места другой гранецентрированной

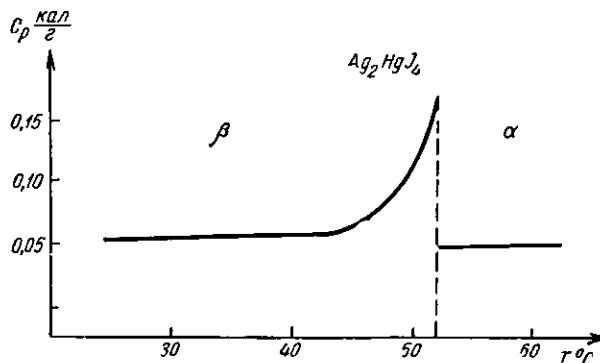


Рис. 259. Изменение теплоемкости при полиморфном превращении $\beta \rightarrow \alpha\text{-Ag}_2\text{HgJ}_4$

решетки (рис. 258, a). В $\beta\text{-Ag}_2\text{HgJ}_4$ четверть узлов этой решетки остается вакантной (на рис. 258, б — центры верхней и нижней граней), и ячейка приобретает тетрагональную симметрию, хотя по форме остается кубической ($c/a = 1,00$). Структура $\alpha\text{-Ag}_2\text{HgJ}_4$ является кубической со статистическим размещением трех катионов по четырем узлам решетки (рис. 258, в). Переход из β -в α -модификацию совершается постепенно, так как с повышением температуры увеличивается число катионов в вакантных узлах. Этот переход является фазовым переходом второго рода от порядка к беспорядку.

рядку и сопровождается скачком теплоемкости (рис. 259). Скорость превращения заметно возрастает начиная с 40°C и завершается при температуре Кюри $T_k = 50^{\circ}, 7\text{C}$, при этом соединение меняет цвет и из желтого становится оранжевым.

Электропроводность $\alpha\text{-Ag}_2\text{HgJ}_4$ исключительно велика и в области температур около 50°C в тысячи раз превосходит электропроводность любого

8603

другого твердого электролита и описывается формулой $\sigma = 4 \cdot 10^2 e^{-T}$. Хотя ионные радиусы Ag^+ и Hg^{++} приблизительно одинаковы, но, как показывают опыты с переносом, только 6% заряда переносится ионами ртути. Уменьшение подвижности ионов ртути связано с их большим зарядом. Изложенное позволяет рассматривать $\alpha\text{-Ag}_2\text{HgJ}_4$ как кристалл, в котором произошло плавление одной части структуры — катионной решетки при сохранении упорядоченного кристаллического состояния другой составной частью — анионной решеткой. В некотором отношении указанные кристаллические электролиты приближаются к металлам, но только роль свободных электронов здесь осуществляют катионы.

Задачи

1. Найти значения Q и A для самодиффузии золота по измерениям А. Загрубского:

$$T \quad 800 \quad 900 \quad 1000^{\circ}\text{C}$$

$$D \quad 1,3 \cdot 10^{-7} \quad 5,0 \cdot 10^{-7} \quad 1,4 \cdot 10^{-5} \frac{\text{см}^2}{\text{секунд}}.$$

$$\frac{-28050}{RT}$$

2. Уравнение самодиффузии свинца $D = 5,76 \cdot 10^6 e^{-\frac{28050}{RT}}$.

а) Найти коэффициент самодиффузии свинца при комнатной температуре, при $t = 165^{\circ}\text{C}$ и вблизи температуры плавления;

б) при $t = 165^{\circ}\text{C}$ оценить время, необходимое для проникновения радиоактивного свинца, находящегося в контакте с обычным свинцом, на глубину 0,1 м.и.

ГЛАВА XVI

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

§ 1. УПРУГОСТЬ, ХРУПКОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ

Степень деформации

Под действием внешних сил, приложенных к твердому телу, линейные размеры и форма тела изменяются в зависимости от характера и величины приложенных сил. В твердом теле возникают механические деформации, которые можно определить на основании измерения размеров образца до, во время и после приложения нагрузки. В простейших случаях (растяжение, сжатие, прокат, волочение) деформация определяется степенью деформации:

$$\lambda = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100,$$

где l_0 и l — начальная и конечная длина образца. В случае проката или волочения можно характеризовать деформацию аналогичными формулами, куда вместо длины образца входит толщина листа или диаметр проволоки. Если в формулу вместо линейных размеров ввести поперечное сечение образца, то получим

$$\Lambda = \frac{S_0 - S}{S_0} \cdot 100.$$

От степени деформации, характеризуемой Λ , можно перейти к λ , используя постоянство объема тела при деформации (что для данных целей можно считать справедливым).

Упругие деформации

Внешние силы изменяют взаимное расположение частиц твердого тела, смещающая их из равновесных положений, отвечающих минимумам потенциальной энергии. В теле возникают силы, обусловленные межатомным взаимодействием, которые стремятся вернуть частицы кристалла в первоначальные положения. Эти внутренние силы противодействуют внешним силам и, при достижении стационарного состояния, уравновешивают их.

Если внешние силы не превосходят некоторого предела, меняющегося в широком диапазоне для кристаллов различных веществ, то смещения частиц и возникающие деформации обратимы. Такие деформации называются упругими. При упругой деформации после снятия внешних сил кристалл под действием внутренних сил возвращается в первоначальное состояние. В упруго деформированном состоянии о величине и характере деформации можно судить по изменению внешней формы кристалла. Величину внутренних упругих напряжений можно определить по величине внеш-

них напряжений, действующих на кристаллы. Энергию упругой деформации, накопленной кристаллом, можно измерить, определяя работу, произведенную внешними силами. Знание упругих характеристик материалов позволяет найти указанные величины для различных случаев деформации расчетным путем.

Хрупкость и пластичность

При увеличении внешних сил выше предела упругой, обратимой, деформации наблюдаются два типа явлений — хрупкий разрыв или пластическая деформация — в зависимости от природы кристалла и условий опыта. При разрыве происходит необратимое разъединение кристалла на две или более частей. В кристаллах вследствие анизотропии хрупкий разрыв в большинстве случаев происходит по определенным, характерным для данного кристаллического вещества плоскостям, обладающим наименьшим сопротивлением разрыву и называемым плоскостями спайности. Важной характеристикой материала является величина сопротивления разрыву.

Во многих веществах до наступления разрыва наблюдается более или менее широкая область необратимых пластических деформаций, сопровождающихся течением вещества без нарушения его сплошности. Примерами пластичных кристаллических веществ являются многие металлы и сплавы. Монокристаллы цинка удается растягивать в 10 раз, прежде чем наступит разрыв. При такой большой деформации цилиндрический монокристальный образец вытягивается в ленту.

Пластическая деформация приводит к значительному изменению структуры и свойств кристаллических веществ. Однако даже при самых больших степенях деформирования кристаллическое состояние и тип кристаллической структуры сохраняются.

Пластически деформированные кристаллы обладают рядом характерных нарушений кристаллической структуры, сопровождающихся накоплением энергии внутренних остаточных напряжений. Эти искажения и напряжения уравновешиваются внутри деформированных кристаллов и сохраняются после снятия внешних сил. Пластически деформированный кристалл находится в состоянии метастабильного равновесия. Механические, тепловые, электрические, магнитные и другие свойства деформированных кристаллов могут существенно отличаться от свойств недеформированных кристаллов.

Изучение пластической деформации кристаллических веществ и вызываемых ею нарушений структуры имеет важное практическое значение. При достаточно большой величине пластической деформации происходит разрушение кристаллического образца. Характеристиками пластического разрушения при растяжении обычно являются удлинение при разрыве и временное сопротивление разрыву, отнесенное к первоначальной площади поперечного сечения образца. При растяжении происходит уменьшение площади поперечного сечения, и в зоне пластического разрушения часто образуется значительное сужение («шейка»). Поэтому истинное сопротивление разрыву может заметно превосходить временное сопротивление. Для идеально хрупких веществ остаточное удлинение равно нулю.

Влияние условий опыта на характер деформации

Провести четкую границу между пластичными и хрупкими кристаллами невозможно. Даже в одном и том же теле можно наблюдать либо хрупкость, либо пластичность. На характер деформации влияют различные факторы,

такие, как температура, тип напряженного состояния, скорость деформации, окружающая среда и др. Повышение температуры, как правило, способствует повышению гластиности, чем широко пользуются при горячей обработке металлов давлением. При понижении температуры возрастает хрупкость. Этим иногда пользуются при изготовлении порошков из пластичных веществ для рентгеновского исследования, проводя операцию растира-



Рис. 260. Образование пачек скольжения при растяжении кристалла кадмия
а — при 458 К; б — при 523 К

ния в жидком воздухе. Обратная задача — сохранение пластичности материалов при низких температурах — возникает при решении ряда вопросов техники (морозостойкие резины и пластмассы). Для криогенной техники необходимы материалы, остающиеся пластичными при температурах вплоть до температуры абсолютного нуля.

Единственной группой материалов, сохраняющих значительную пластичность в этих условиях, являются некоторые металлы и сплавы. Это



Рис. 261. Образование пачек скольжения при растяжении кристалла олова с малой скоростью

является следствием специальных свойств металлической связи, обусловленных наличием в металле электронного «газа» и отличающих ее от других типов связи (ионной и ковалентной). Возрастание пластичности при повышении температуры может привести к своеобразному типу деформации, наблюдавшемуся при растяжении кристаллов кадмия при повышенной температуре (рис. 260). Благодаря отсутствию упрочнения сдвиг сосредоточивается в некоторых плоскостях. Деформация становится неоднородной, кристалл разделяется на пачки, и это приводит к снижению общей пластич-

ности кристалла. Аналогичное явление наблюдалось в кристаллах олова при понижении скорости растяжения (рис. 261).

Скорость деформации существенно влияет на характер деформации. Повышение скорости деформации способствует хрупкому разрушению. Это справедливо как для кристаллов, так и для жидкостей. С вязкими жидкостями удается подобрать такие скорости деформирования, при которых картина разрушения соответствует хрупкому излому. На рис. 262 показана пластическая деформация вязкой струи смеси трансформаторного масла с канифолью (вязкость $5 \cdot 10^3$ пузаза, что соответствует вязкости меда или патоки), полученная М. О. Корнфельдом и М. М. Ривкиным при ударе бойком с небольшой скоростью. При скорости удара, превышающей 23 м/сек, как показывают фотографии рис. 263, наблюдаются разлом и выкалывание отдельных частей струи.

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 он приобретает некоторую пластичность. Влияние среды показывают также опыты с изгибом кристаллов каменной соли. При комнатной температуре на воздухе эти кристаллы хрупкие, а при деформировании в воде они становятся пластичными.



Рис. 262. Пластичность струи вязкой жидкости при небольшой скорости деформации

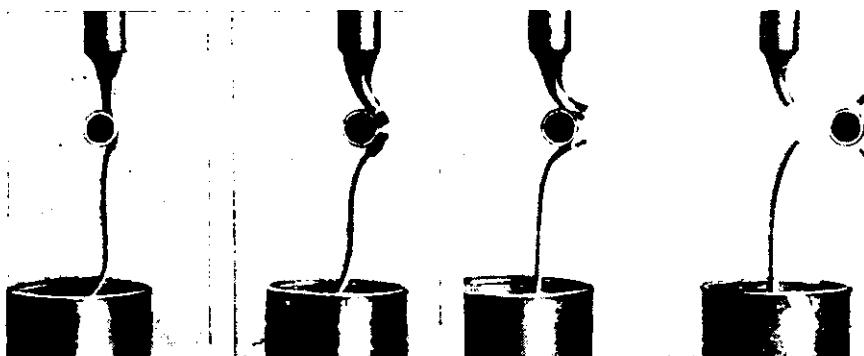


Рис. 263. Хрупкое разрушение струи вязкой жидкости при ударной деформации

§ 2. УПРУГОСТЬ КРИСТАЛЛОВ

Закон Гука

Основными видами деформации твердых тел, к которым сводятся все другие виды деформации, являются: 1) линейное растяжение и сжатие (рис. 264, а), 2) простой сдвиг (рис. 264, б). Соответственно этому упругие

свойства изотропных твердых тел определяются двумя постоянными: модулем Юнга E и модулем сдвига G . Коэффициент Пуассона μ , характеризующий поперечное сжатие при растяжении, выражается через эти две постоянные. Основным законом упругой деформации является линейная

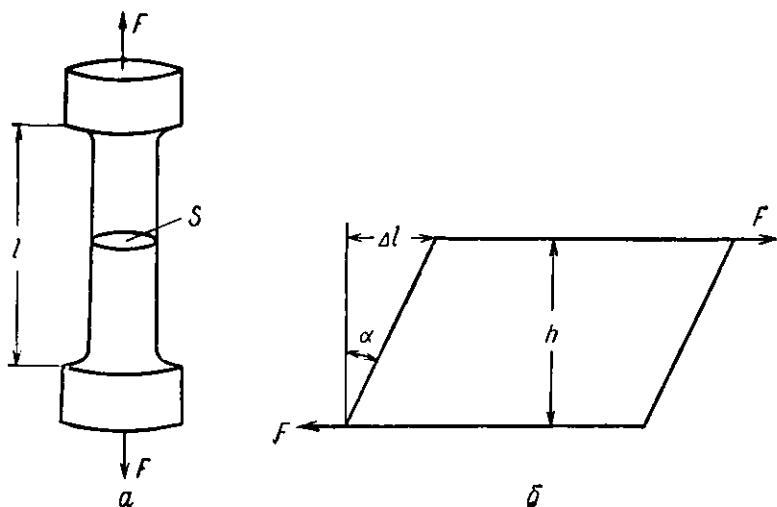


Рис. 264. Стартовые виды деформации: *a* — линейное растяжение
b — простой сдвиг

зависимость между силой F и вызываемой ею деформацией Δl . При одностороннем растяжении деформация описывается законом Гука

$$F = ES \frac{\Delta l}{l} \text{ или } p = E\lambda, \quad (\text{XVI},1)$$

где l и S — первоначальная длина и площадь поперечного сечения образца, p — напряжение растяжения и λ — относительная деформация. При простом сдвиге связь между силой и деформацией дается аналогичным соотношением:

$$F = GS \frac{\Delta l}{h} = GS \operatorname{tg} \alpha \text{ или } \tau = G \operatorname{tg} \alpha, \quad (\text{XVI},2)$$

где S — площадь сечения образца в плоскости сдвига, h — толщина в направлении, перпендикулярном к плоскости сдвига, α — угол сдвига и τ — напряжение сдвига или скальывающее напряжение. В случае всестороннего сжатия

$$p = -\kappa \frac{\Delta v}{v} = -\kappa \Omega, \quad (\text{XVI},3)$$

где Ω — объемная деформация, κ — коэффициент сжимаемости.

Линейная зависимость между силой и упругой деформацией для твердых тел объясняется тем, что кривую потенциальной энергии взаимодействия частиц при малых смещениях можно аппроксимировать параболой. Это соответствует модели твердого тела в виде системы квазиупругих вибраторов. Если предел упругости (начало текучести) лежит достаточно высоко, то возможны отступления от линейного закона Гука за счет влияния ангармонических членов в разложении потенциальной энергии по смещениям.

Для кристаллов и других анизотропных сред зависимость между силой и деформацией оказывается более сложной, чем это описывается формулами (1) и (2). Значения модулей E и G зависят в этом случае от ориентировки образца относительно кристаллографических осей. Соответственно число упругих констант для кристалла больше, чем для изотропного тела, и меняется в зависимости от симметрии кристалла.

Тензор напряжений

Для характеристики напряженного состояния выделим в напряженной среде малый куб и рассмотрим компоненты сил, действующих на его грани. При равновесии силы, действующие на противоположные грани, равны, поэтому достаточно рассмотреть силы, действующие на три взаимно перпендикулярные грани. Обозначим эти силы X, Y, Z , а их компоненты по осям координат x_x, y_x, z_x , и т. д. (рис. 265). Всего имеем 9 компонентов напряжений, определяющих тензор 2-го ранга:

$$\begin{vmatrix} x_x & y_x & z_x \\ x_y & y_y & z_y \\ x_z & y_z & z_z \end{vmatrix} \quad (\text{XVI},4)$$

Диагональные компоненты x_x, y_y, z_z перпендикулярны к трем граням куба и являются напряжениями растяжения или сжатия. Остальные 6 компонентов параллельны граням куба и являются скользящими напряжениями. Эти компоненты образуют пары сил, стремящиеся повернуть куб около координатных осей. При равновесии моменты соответствующих пар равны $x_y = y_x, y_z = z_y, z_x = x_z$. Тензор напряжений является симметричным тензором, который определяется шестью компонентами и наглядно изображается поверхностью, в общем случае представляющей собой трехосный эллипсоид.

Запишем тензор напряжения в виде

$$T_{\text{напр}} = \begin{vmatrix} t_{11} & t_{12} & t_{13} \\ t_{21} & t_{22} & t_{23} \\ t_{31} & t_{32} & t_{33} \end{vmatrix}, \quad (t_{ik} = t_{ki}). \quad (\text{XVI},5)$$

Тензор деформации

При деформации изменяются относительные положения частиц кристалла. Пусть R — радиус-вектор и xyz — координаты точки до смещения, а R' и $x'y'z'$ — после смещения (рис. 266); u — вектор смещения и u_x, u_y, u_z — его компоненты. Если компоненты вектора смещения постоянны для точек тела

$$u_x = x' - x = \text{const}; \quad u_y = y' - y = \text{const}; \quad u_z = z' - z = \text{const},$$

то это соответствует параллельному переносу всего кристалла. При деформации смещения разных точек различны. Будем рассматривать однородные деформации, то есть такие, при которых любая прямая в теле остается

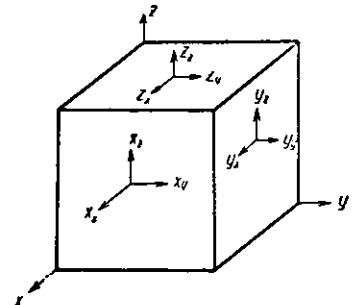


Рис. 265. Разложение сил, действующих на грани элементарного куба

прямой, плоскость — плоскостью. При этих условиях куб деформируется в параллелепипед и шар — в эллипсоид. Этому условию не удовлетворяют такие деформации, как изгиб, кручение и т. п. Для однородной деформации компоненты вектора смещения являются линейными функциями координат:

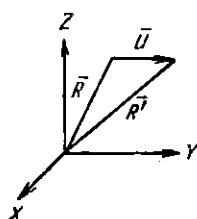


Рис. 266. Смещение точек тела при деформации

Девять величин r_{ik} определяют компоненты тензора деформаций, который также является тензором 2-го ранга. Компоненты r_{11}, r_{22}, r_{33} представляют относительные удлинения вдоль осей координат; компоненты r_{23}, r_{31}, r_{12} — относительные сдвиги. Возможность изображения однородной деформации с помощью эллипса показывает, что тензор деформации является симметричным тензором с шестью независимыми компонентами. Запишем тензор деформации в виде

$$T_{\text{деф.}} = \begin{vmatrix} r_{11}r_{12}r_{13} \\ r_{21}r_{22}r_{23} \\ r_{31}r_{32}r_{33} \end{vmatrix}, (r_{ik} = r_{ki}). \quad (\text{XVI},7)$$

Тензор упругости

Закон Гука для кристалла означает линейную зависимость между компонентами тензора напряжений и компонентами тензора деформаций и изображается тензором упругости, являющимся тензором 4-го ранга, $T_{\text{упр.}} = cT_{\text{деф.}}$. В общем случае тензор 4-го ранга определяется матрицей из $9 \times 9 = 81$ членов. Для симметричных тензоров 2-го ранга производный тензор 4-го ранга имеет $6 \times 6 = 36$ компонентов. Тензор упругости запишем в виде

$$\begin{array}{c|ccccccccc} & r_{11}r_{22}r_{33}r_{23}r_{31}r_{12} \\ \hline t_{11} & C_{11}C_{12}C_{13}C_{14}C_{15}C_{16} \\ t_{22} & C_{21}C_{22}C_{23}C_{24}C_{25}C_{26} \\ t_{33} & C_{31}C_{32}C_{33}C_{34}C_{35}C_{36} \\ t_{23} & C_{41}C_{42}C_{43}C_{44}C_{45}C_{46} \\ t_{31} & C_{51}C_{52}C_{53}C_{54}C_{55}C_{56} \\ t_{12} & C_{61}C_{62}C_{63}C_{64}C_{65}C_{66} \end{array} \quad (\text{XVI},8)$$

или в сокращенной записи

$$t_{ik} = c_{il}r_{lm}. \quad (\text{XVI},9)$$

Решая линейные соотношения (9) относительно деформаций, получим

$$r_{ik} = s_{il}t_{lm}. \quad (\text{XVI},10)$$

Коэффициенты пропорциональности s_{il} называют константами упругости, а s_{il} — модулями упругости.

Рассмотрим выражение энергии упругой деформации. Для изотропного тела закон Гука $t = cr$ и упругая энергия — $dA = tdr$. Для анизотропного тела обобщенное выражение упругой энергии имеет вид

$$-dA = t_{11}dr_{11} + t_{12}dr_{21} + t_{33}dr_{33} + t_{23}dr_{23} + t_{31}dr_{31} + t_{12}dr_{12} \quad (\text{XVI},11)$$

Упругая энергия кристалла является однозначной функцией деформаций r_{ik} . Дифференциал упругой энергии, который можем записать в виде

$$dA = \frac{\partial A}{\partial r_{11}} dr_{11} + \frac{\partial A}{\partial r_{22}} dr_{22} + \dots + \frac{\partial A}{\partial r_{12}} dr_{12}, \quad (\text{XVI},12)$$

является полным. Сравнивая (11) и (12), находим

$$t_{ik} = -\frac{\partial A}{\partial r_{ik}}. \quad (\text{XVI},13)$$

Продифференцируем это выражение по r_{lm} , получим

$$\frac{\partial t_{ik}}{\partial r_{lm}} = -\frac{\partial^2 A}{\partial r_{ik} \partial r_{lm}} = \frac{\partial t_{lm}}{\partial r_{ik}}, \quad (\text{XVI},14)$$

а так как

$$c_{il} = \frac{\partial t_{ik}}{\partial r_{lm}} \text{ и } c_{il} = \frac{\partial t_{lm}}{\partial r_{ik}},$$

то из (14) следует

$$c_{il} = c_{li}. \quad (\text{XVI},15)$$

Следовательно, тензор упругости является симметричным тензором, определяемым в общем случае 21 независимым компонентом. Отсюда общее число упругих констант для триклинического кристалла равно 21.

Число упругих констант сокращается в зависимости от симметрии кристалла (табл. 71) и в кубическом кристалле уменьшается до трех.

Т а б л и ц а 71

Число упругих констант для кристаллов различных сингоний

Сингония	Симметрия	Число
Триклиническая	1	21
Моноклинная	2/m	13
Ромбическая	mmtt	9
Ромбоэдрическая	6	7
Ромбоэдрическая	6/m	6
Тетрагональная	4	7
Тетрагональная	4, m	6
Гексагональная	6/mmtt	5
Кубическая	m3m	3
Изотропная		2

Как показывает табл. 71, число различных групп симметрии тензора упругости, включая изотропную группу, равно 10.

Соотношения Коши

Если силы взаимодействия между частицами кристалла обладают сферической симметрией, то это дает 6 дополнительных соотношений между коэффициентами упругости, называемых соотношениями Коши:

$$\begin{aligned} c_{23} &= c_{44}; \quad c_{56} = c_{15}; \quad c_{61} = c_{23}, \\ c_{31} &= c_{55}; \quad c_{12} = c_{66}; \quad c_{43} = c_{35}. \end{aligned} \quad (\text{XVI},16)$$

Для кристаллов кубической системы формулы (16) дают одно независимое соотношение

$$c_{12} = c_{44}. \quad (\text{XVI}, 17)$$

В табл. 72 приведены значения упругих констант для некоторых кубических кристаллов (неметаллов).

Таблица 72

Упругие константы для кубических ионных кристаллов
($\cdot 10^{11}$ дин/см 2)

Кристалл	c_{11}	c_{12}	c_{44}	Кристалл	c_{11}	c_{12}	c_{44}
NaCl	4,94	1,37	1,28	AgCl	6,05	3,64	0,624
NaBr	3,30	1,31	1,33	MgO (80°K)		8,56	15,67
KCl	3,70	0,81	0,79	CaF ₂	16,4	4,48	3,38
KBr	3,30	0,58	0,52	FeS ₂	36,1	-4,74	10,55
KJ	2,67	0,43	0,42	NaClO ₄	6,5	-2,1	1,20

Для ионных кристаллов со структурой типа NaCl соотношение Коши приближенно выполняется. Для кристалла AgCl наблюдается резкое нарушение этого соотношения. Значительное отклонение имеет место также в MgO. Это можно объяснить усилением направленности связей в указанных кристаллах. В правой части таблицы приведены данные для некоторых кристаллов, в которых нет центров симметрии. Здесь соотношение Коши не выполняется. Отступление для флюорита, наиболее близкого к ионному типу, здесь наименьшее.

Значительный интерес представляют соответствующие данные для металлов. В табл. 73 приведены значения упругих констант для некоторых кубических гранецентрированных металлов, а также для вольфрама, имеющего кубическую объемноцентрированную структуру.

Таблица 73

Упругие константы для кубических металлов

Кристалл	c_{11}	c_{12}	c_{44}	μ
Cu	17,0	12,3	7,52	0,34
Ag	12,0	8,97	4,36	0,37
Au	19,4	16,6	4,0	0,42
Al	10,8	6,2	2,8	0,34
W	51,3	20,6	15,3	0,17

Для металлов, обладающих наиболее симметричными структурами соотношение Коши не выполняется. Металлическую связь нельзя рассматривать, даже приближенно, как сферически симметричную.

Интересны данные об упругих постоянных хлористого серебра (табл. 72), имеющего структуру типа NaCl. В этом случае соотношение (17) не выполняется даже приближенно, что указывает на несферическую симметрию иона серебра, электронная конфигурация которого отлична от конфигурации атома благородного газа. По упругой анизотропии кристалл хлористого серебра приближается к кристаллам металлов. Его иногда называют «про-

зрачным металлом» и используют в работах по фотоупругости для изготовления прозрачных моделей, воспроизводящих механические свойства поликристаллических металлов более точно, чем модели из плексигласа (А. В. Степанов, Р. А. Житников).

Обобщенная теория упругости кристаллов

Одно из основных допущений классической теории упругости кристаллов Коши — Фохта связано симметрией тензоров напряжений и деформаций. Лаваль (1951) указал, что для анизотропной структуры, между частичками которой действуют нецентральные силы, допущение о симметрии указанных тензоров может не выполняться. Нарушения соотношений $t_{ik} = t_{ki}$ и $r_{ik} = r_{ki}$ можно ожидать в кристаллах с направленными связями без центра симметрии, имеющих энантиоморфные формы, то есть содержащих либо правые, либо левые винтовые оси (например, кристаллы кварца, селена, теллура и т. д.). Для кристаллов, у которых отсутствуют полярные направления, и для кристаллов с центром симметрии предположение о симметрии тензора деформаций и напряжений справедливо, и для них применима прежняя теория упругости Фохта. Однако эту теорию следует рассматривать как частный случай более общей теории упругости кристаллов.

Как было отмечено выше, тензор упругости в общем случае определяется матрицей 4-го ранга, имеющей 81 член. Для тензора упругости в общем случае справедливы соотношения (15), устанавливающие его симметричность относительно главной диагонали. Следовательно, в обобщенной теории максимальное число упругих постоянных 45, тогда как в теории Коши — Фохта 21.

Новая теория упругости нуждается еще в более полном экспериментальном подтверждении, однако ряд фактов уже свидетельствует в ее пользу. Так, в тетрагональном кристалле скорости распространения поперечных упругих волн по тетрагональной оси [001] с направлением колебаний по [100] и по оси [100] с направлением колебаний по [001] определяются соответственно формулам

$$v_{[001]} = \sqrt{\frac{N_{44}}{\rho}} \quad \text{и} \quad v_{[100]} = \sqrt{\frac{N_{55}}{\rho}},$$

где ρ — плотность кристалла. В теории Коши — Фохта $c_{44} = c_{55}$, и обе скорости должны быть одинаковы. По измерениям Ле Корра в фосфате аммония эти скорости различны и из опыта соотношение коэффициентов заметно отличается от единицы

$$\frac{N_{44}}{N_{55}} = 1,36 \pm 0,11.$$

Джоэль и Вустер, тщательно обработав результаты измерений упругих постоянных фосфата аммония, выполненных Цвиккером до создания теории Лаваля, нашли меньшую величину отклонения $N_{44}/N_{55} = 1,08 \pm 0,01$. Найденное ими отклонение значительно больше возможной ошибки и не объясняется в рамках теории Фохта.

Рассмотрение пьезоэлектрических свойств кварца с точки зрения новой теории показывает, что, помимо двух констант d_{11} и d_{14} , известных ранее, необходимо ввести третью пьезоэлектрическую константу d_{33} , смысл которой заключается в том, что при закручивании кристалла кварца около оптической оси, совпадающей с направлением винтовых осей, следует ожидать возникновения пьезоэлектрических зарядов на плоскостях базиса. Величина этих зарядов

$$q = \frac{d_{33}P}{2l},$$

где P — момент пары, l — толщина пластинки. В опытах Ле Корра с квартцем был обнаружен пьезоэлектрический эффект при кручении, причем величина $d_{39} = -7,2 \pm 0,7 \cdot 10^{-8}$ CGSE сравнима с величиной других пьезоэлектрических модулей кварца. В. Г. Зубов и М. М. Фирсова динамическим методом измерили упругие постоянные кварца и также показали, что экспериментальные данные лучше согласуются с теорией Лаваля, чем с теорией Коши — Фохта.

Значение новой теории упругости в кристаллофизике определяется тем, что она затрагивает все физические свойства кристаллов, связанные с напряжениями и деформациями (пьезоэлектричество, магнитострикция, фотоупругость). Таблицы констант, определяющих соответствующие свойства, должны быть расширены с включением дополнительных констант, предусматриваемых новой теорией. Для кристаллов, в которых анизотропия связей и структуры проявляется мало, — а до сих пор в большинстве случаев приходилось иметь дело с такими кристаллами — новая теория упругости совпадает с прежней.

§ 3. СПАЙНОСТЬ И СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ

Спайность кристаллов

Для хрупкого разрушения аморфных тел (стекло, канифоль, сургуч и т. д.) характерно появление раковистого излома с криволинейными

поверхностями разлома. При разрушении ударом могут возникать более мелкие волнистые детали рельефа поверхности в виде концентрических колец (рис. 267) или системы линий, расходящихся веером от точки удара («роза разлома» по Д. Б. Гогоберидзе, рис. 268). Раковистый излом наблюдается и в некоторых кристаллах (кварц, корунд и др.). Однако более характерным для хрупкого разрушения кристаллов является возникновение плоских поверхностей разлома, называемых плоскостями спайности. Явление спайности и возникновение плоских поверхностей раздела —



Рис. 267. Вид поверхности при ударном разрушении

непосредственное следствие анизотропии кристалла и его строения по типу пространственной решетки. Прочность связи друг с другом различных систем атомных сеток кристалла неодинакова. Плоскостями спайности являются плоскости наименьшего сцепления частиц в кристалле.

Хорошо известна способность кристаллов каменной соли раскалываться по плоскостям куба {100}, являющимся плоскостями внешнего ограничения. Совпадение плоскостей спайности с плоскостями внешнего ограничения не обязательно. Так, в кристаллах флюорита CaF_2 , кристаллизующихся в виде кубов, плоскостями спайности являются плоскости октаэдра {111}. Плоскости спайности обнаруживаются и при разрыве некоторых

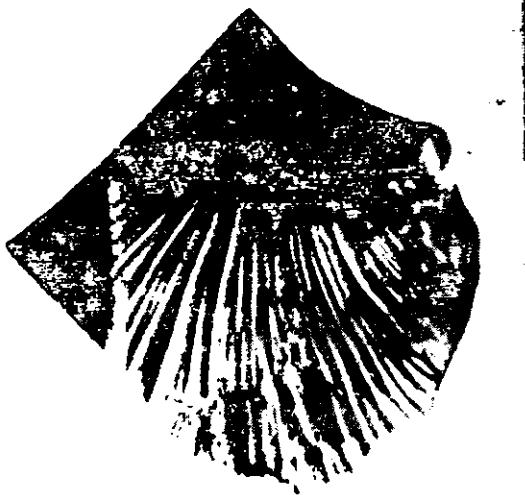


Рис. 268. «Роза разлома»

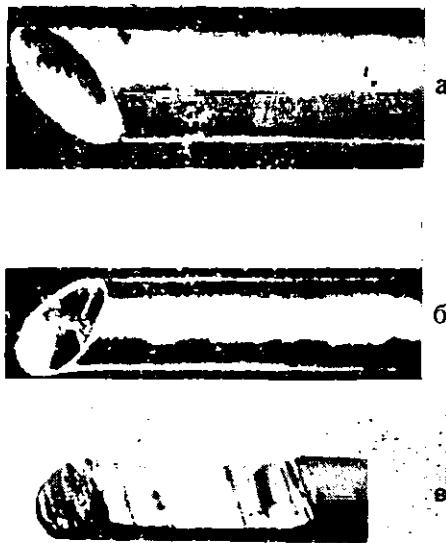


Рис. 269. Плоскости спайности кристаллов:
а — цинка; б — висмута; в — теллура

металлических кристаллов, особенно металлов со структурами, отличными от шаровых упаковок: цинк, висмут, теллур (рис. 269).

Сопротивление разрыву

Прочность кристалла в каком-либо плоском сечении, совпадающем с одной из кристаллографических плоскостей, определяется сопротивлением разрыву v_{hkl} . Величина сопротивления разрыву различна для раз-

личных кристаллографических плоскостей (hkl) и имеет наименьшее значение для плоскостей спайности. Для кристаллов каменной соли, цинка, сурьмы, теллура сопротивление разрыву $\sim (0,5-1,0)$ кг/мм². Величина растягивающей силы, которую надо приложить для разрыва кристалла, зависит от угла, образуемого плоскостью спайности с направлением силы

$$F = \frac{vS_0}{\cos^2 \varphi}. \quad (\text{XVI},18)$$

Здесь φ — угол между нормалью к плоскости спайности и направлением силы F , S_0 — площадь поперечного сечения призматического образца.

Сопротивление разрыву в каком-либо сечении кристалла пропорционально суммарному числу связей, приходящихся на единицу поперечного сечения, которые необходимо преодолеть при разделении кристалла на части. Если связи не одинаковы, прочность кристалла при одновременном разрыве всех связей (идеализированный случай) определяется суммой произведений числа одинаковых связей на их прочность. Если кристалл построен из одинаковых частиц, то сопротивление разрыву v_{hkl} по какой-либо плоскости убывает с увеличением межплоскостного расстояния d_{hkl} . Плоскостями спайности в этом случае должны быть плоскости с наибольшим межплоскостным расстоянием, то есть плоскости, наиболее густо усеянные атомами. Это правило, высказанное Бравэ, оправдывается в некоторых случаях (слоистые кристаллы, металлы с плотнейшей шаровой упаковкой), но в общем виде неверно. Оно не оправдывается, например, для симметричных координационных кристаллов (сфалерит), построенных из частиц различного сорта, так как не учитывает распределения частиц различного сорта в различных плоскостях. Более полный анализ позволяет установить, по крайней мере в простейших случаях, связь между структурой кристалла и спайностью.

Кристаллы с цепочечными структурами

По смыслу определения цепочечных кристаллов взаимодействие между цепочками атомов в них значительно меньше, чем взаимодействие внутри цепей. Прочность кристалла, представляющего собой плотную упаковку цепей, велика в направлении, параллельном цепям, и мала в перпендикулярных направлениях. Плоскости спайности цепочечного кристалла должны быть параллельны осям цепочек, а так как плотная упаковка цепочек обычно обладает гексагональной или тригональной симметрией, то плоскостями спайности будут плоскости призмы I рода $\{10\bar{1}0\}$. Это подтверждается спайностью кристаллов тригонального γ -селена и теллура, а также спайностью асбеста и других волокнистых минералов (пироксены и амфиболы), содержащих цепи и ленты, образованные из тетраэдров SiO_4 , соединенных вершинами.

Кристаллы со слоистыми структурами

В слоистых кристаллах межатомные связи внутри слоев больше связей между слоями. В таких кристаллах должна быть хорошо выражена спайность, и плоскости спайности параллельны слоям структуры. В гексагональных слоистых кристаллах плоскости спайности параллельны плоскости базиса (0001) . Это подтверждается спайностью изоморфных кристаллов мышьяка, сурьмы и висмута, а также кристаллов цинка и кадмия, имеющих структуру типа гексагональной плотной упаковки, несколько растянутую вдоль гексагональной оси. Совершенной спайностью по базису обладают слоистые кристаллы графита и нитрида бора, имеющие близкий тип структуры. Трех- и двухслойные кристаллы хлорида и йодида кадмия

CdCl_2 и CdJ_2 построены из чередующихся слоев заполненных и пустых октаэдров (рис. 270, а и б), кристаллы молибденита MoS_2 — из чередующихся слоев заполненных и пустых тригональных призм (рис. 270, в). Эти

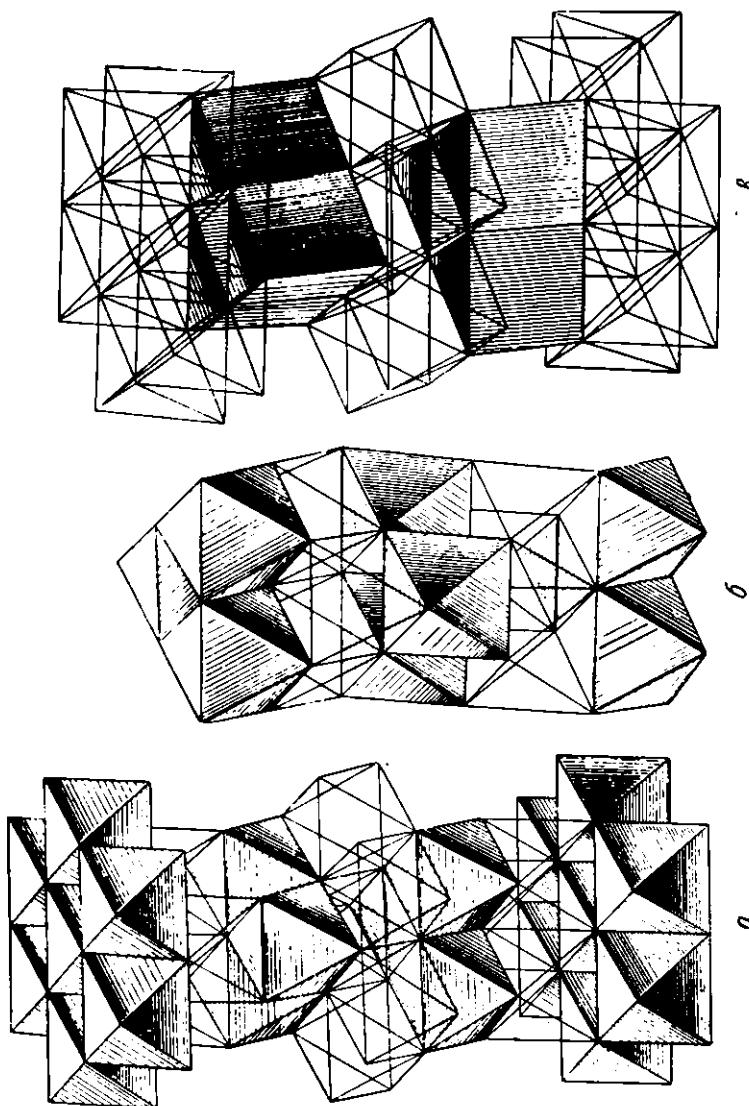


Рис. 270. Слоистые структуры: а — хлорида кадмия; б — йодида кадмия; в — молибденита

кристаллы, так же как слоистые моноклинные кристаллы слюды и гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, обладают хорошо выраженной спайностью вдоль слоев структуры.

Кристаллы с трехмерными координационными структурами

Если связи равномерно распределены в пространственной структуре кристалла, то плоскости спайности могут отсутствовать.

В таких случаях поверхность излома будет раковистой, как это наблюдается в кристаллах кварца $\alpha\text{-SiO}_2$ и корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Кристаллы комплексных соединений типа BaSO_4 , $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и др. построены из разнородных структурных элементов. Простые ионы

K^+ , Rb^+ , Ba^{++} , Cl^- обладают сферической симметрией. Комплексные ионы SO_4^{2-} , $Fe(CN)_6^{4-}$, SCN^- и др. обладают сложной и разнообразной формой и различной точечной симметрией. То же относится к молекулам H_2O , NH_3 и др., которые также могут являться структурными элементами кристалла. Кристаллы комплексных соединений имеют структуры различных типов: молекулярного, слоистого, координационного. Несмотря на усложнение структуры, и в этих случаях можно установить связь между спайностью и структурой. Плоскости спайности проходят так, что они разделяют, но не пересекают структурные элементы, как это видно на рис. 271, на котором пунктиром показаны следы плоскостей спайности на проекциях структуры кристалла барита $BaSO_4$.

В заключение рассмотрим кристаллы координационного типа с простыми структурами. Металлические кристаллы с кубической гранецентрированной структурой Cu , Ag , Au , Pt , Al и др., как уже говорилось, обладают

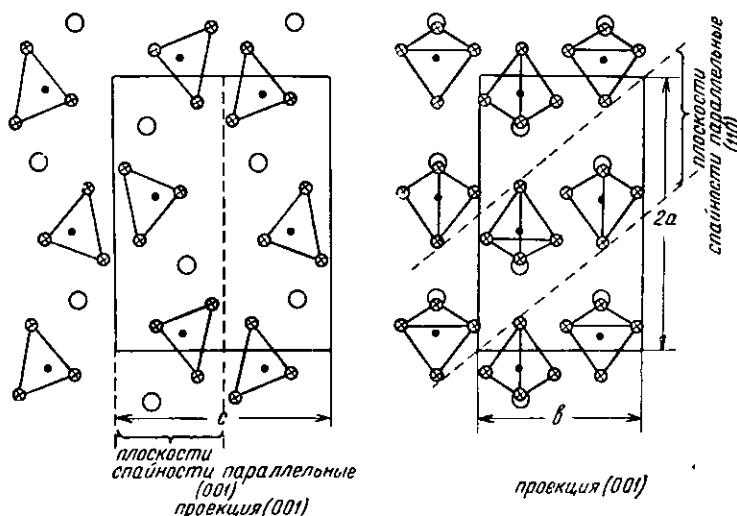


Рис. 271. Плоскости спайности и структура кристалла барита

большой пластичностью и у них не удается наблюдать спайность. Металлы с кубической объемноцентрированной структурой Cr , $\alpha\text{-Fe}$, W и др. при низких температурах и ударных деформациях обнаруживают несовершенную спайность по граням куба $\{100\}$, что противоречит правилу Бравэ, так как наиболее компактными и, следовательно, наиболее удаленными будут плоскости $\{110\}$.

Кристалл алмаза обладает спайностью по плоскостям октаэдра $\{111\}$, что согласуется со структурой, так как эти плоскости пересекают наименьшее количество связей. В кристалле сфалерита $\alpha\text{-ZnS}$ атомы цинка и серы занимают в точности те же места, что и атомы углерода в алмазе. Однако плоскостями спайности в сфалерите являются плоскости ромбического додекаэдра $\{110\}$, а не октаэдра, что также не согласуется с правилом Бравэ. Отличие от алмаза объясняется тем, что в сульфиде цинка связи между атомами являются уже частично ионными, и поэтому необходимо учитывать электростатическое взаимодействие между ними. В сульфиде цинка чередуются плоскости $\{111\}$, заполненные атомами цинка, с плоскостями, заполненными атомами серы. При частично ионном характере связи эти плоскости несут избыточные отрицательные и положительные заряды и притягиваются друг к другу с большей силой, чем плоскости

$\{110\}$, которые более близки, но при этом каждая из них содержит равное количество атомов цинка и серы и в целом электрически нейтральна. На рис. 272 показана проекция структуры сфалерита на грань куба и изображены следы плоскостей спайности, разделяющих электрически нейтральные плоскости типа $\{110\}$. Правило максимального межплоскостного расстояния действительно для сфалерита с поправкой на ионное взаимодействие, так как из бесчисленного множества плоскостей, удовлетворяющих условию электрической нейтральности, плоскости типа $\{110\}$ имеют наибольшее межплоскостное расстояние.

В кристаллах состава AB_2 , возможно последовательное заполнение плоскостей по типу... AB BAB BAB BL ... В таком случае плоскости спайности проходят между одноименно заряженными плоскостями. Это подтверждается спайностью флюорита CaF_2 по $\{111\}$, куприта Cu_2O по $\{111\}$ и рутила TiO_2 по $\{100\}$ и $\{110\}$. На рис. 273 показана проекция структуры рутила и следы плоскостей спайности, разделяющих одноименные плоскости. Ионные кристаллы типа $CsCl$, как и кристаллы типа $NaCl$, обладают спайностью по грани куба $\{100\}$, хотя по величине межплоскостного расстояния и электрической нейтральности плоскостями спайности

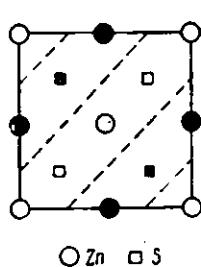


Рис. 272. Плоскости спайности и структура кристалла сфалерита

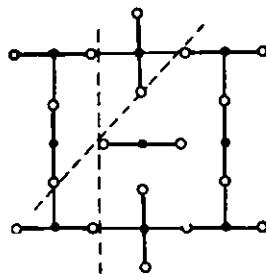


Рис. 273. Плоскости спайности и структура кристалла рутила

должны были бы быть плоскости типа $\{110\}$. Этот пример показывает необходимость более полного учета взаимодействия между частицами кристалла для установления связи между структурой и спайностью и недостаточность простых критериев типа правила Бравэ или суммарного заряда плоскостей.

§ 4. ПЛАСТИЧНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ. СКОЛЬЖЕНИЕ

Системы скольжения

При механических воздействиях выше предела текучести в кристаллах возникают остаточные деформации. Пластическая деформация кристаллов в ряде случаев сопровождается появлением видимых линий сдвигов и следов скольжения.

Исследование положения линий сдвигов и изменений внешней формы кристаллов при деформации показывает, что в этих случаях пластическая деформация осуществляется путем скольжения по некоторым кристаллографическим плоскостям в определенных кристаллографических направлениях. Плоскости и направления скольжения в кристаллах — плоскости и направления с наименьшим сопротивлением сдвигу. Плоскость (hkl) и направление $[mnp]$ скольжения образуют систему скольжения. Из условия параллельности $hm + kn + lp = 0$. Рентгенографическими и оптичес-

кими методами можно определить индексы плоскости и направления скольжения.

В монокристаллах металлов со структурой плотной шаровой упаковки основными плоскостями скольжения являются плоскости, наиболее густо усеянные атомами, обладающие наибольшим межплоскостным расстоянием. Направлением скольжения является направление с наименьшим межатомным расстоянием, то есть наиболее густо усеянное атомами. В табл. 74 указаны системы скольжения для некоторых кристаллов и приведены значения τ_0 — начального критического скальывающего напряжения.

Таблица 74
Системы скольжения и начальные значения критического скальывающего напряжения

Кристалл	Тип структуры	Система скольжения		τ_0 , кг/мм ²
		{hkl}	[mnp]	
Cu	кубическая	{111}	[110]	0,100
Ag	гранецентрированная	{111}	[110]	0,060
Au		{111}	[110]	0,092
Ni		{111}	[110]	0,580
Mg	гексагональная	(0001)	[100]	0,083
Zn	плотная	(0001)	[100]	0,094
Cd	упаковка	(0001)	[100]	0,158
α -Fe	кубическая объемно-центрированная	(110) (112) (123)	[111]	
Mo		(112) (110)	[111]	
β -Sn	тетрагональная	(100) (110) (101) (121)	[001] [101]	0,16
NaCl	кубическая	{110}	[101]	0,20
Bi	ромбодирическая	(0001)	[100]	
Te	гексагональная	(0010)	[100]	

В кристаллах металлов с объемноцентрированной структурой (железо, молибден) четко выявляются направления скольжения [111], являющиеся направлениями, наиболее густо усеянными атомами, тогда как преимущественная плоскость скольжения не выявляется. То же можно сказать о кристалле белого олова, структура которого в еще большей степени отличается от структуры типа плотной шаровой упаковки. В ионном кристалле хлористого натрия направления скольжения типа [110] — компактные, в них располагаются ионы одного знака. Плоскости скольжения {110} принадлежат к числу плоскостей электрически нейтральных. Из кристаллов простых веществ с цепочечной и слоистой структурами заметной пластичностью обладают только теллур и висмут. Элементы скольжения для этих кристаллов соответствуют их структурам. В цепочечном кристалле теллура плоскости скольжения параллельны осям цепочек. В слоистом кристалле висмута плоскость скольжения параллельна плоскости слоев. Направления

скольжения совпадают с направлениями кратчайших периодов. В кристалле теллура эти направления перпендикулярны к оси цепочек.

В зависимости от симметрии кристалла число возможных систем скольжения различно. Так, в кристаллах висмута и теллура имеются по три системы скольжения. В висмуте эти системы образуются из одной плоскости скольжения (0001) и трех направлений скольжения типа $\langle 100 \rangle$, а в теллуре —

из трех плоскостей скольжения $\{10\bar{1}0\}$ и одного направления скольжения типа $\langle 100 \rangle$ в каждой из них. На рис. 274, а на стереографической проекции показано положение элементов скольжения в гексагональном кристалле с одной плоскостью скольжения I и тремя направлениями скольжения 1, 2 и 3 (случай магния, цинка, кадмия, висмута). Возможные системы скольжения I—1, I—2 и I—3. На рис. 274, б показана стереографическая проекция элементов скольжения для гексагонального или ромбоэдрического кристалла с тремя плоскостями скольжения типа $\{10\bar{1}0\}$ — I, II, III и тремя направлениями скольжения: 1, 2 и 3 (случай теллура). Возможные системы скольжения I—1, II—2 и III—3. На рис. 274, в показана сте-

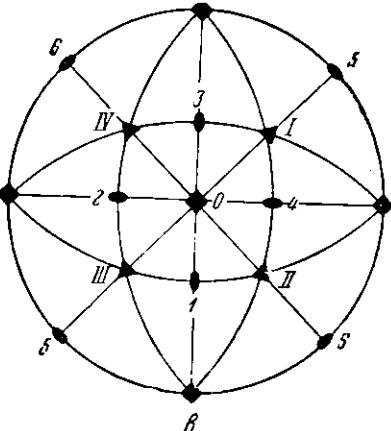
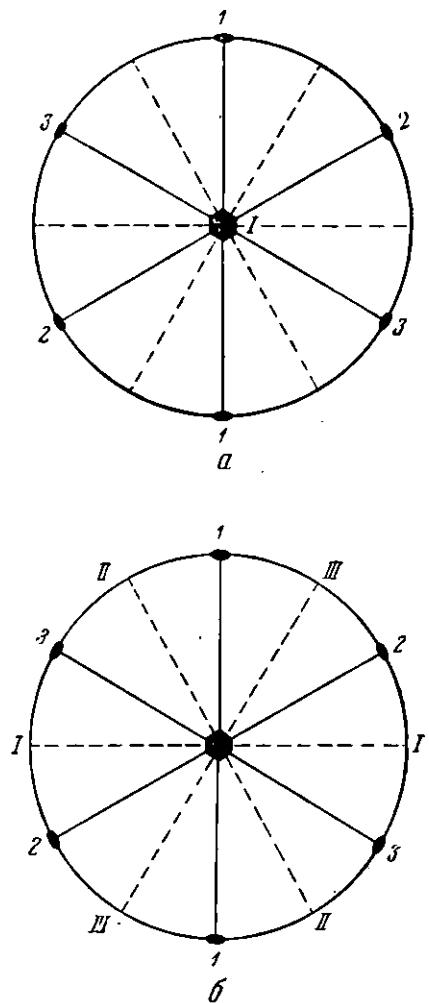


Рис. 274. Стереографические проекции систем скольжения: а — в магнии; б — в теллуре; в — в меди

реографическая проекция элементов скольжения кубического гранецентрированного металла. Выходы нормалей к плоскостям скольжения I, II, III, IV (оси симметрии 3-го порядка), выходы направлений скольжения 1, 2, ..., 6 (оси симметрии 2-го порядка). 12 возможных систем скольжения в этом кристалле следующие:

$$\begin{aligned} & I, 6; II, 5; III, 6; IV, 5 \\ & I, 1; II, 2; III, 3; IV, 4 \\ & I, 2; II, 3; III, 4; IV, 1. \end{aligned} \quad (\text{XVI}, 19)$$

Действующей системой скольжения является система, для которой величина напряжения сдвига достигает наибольшего значения. Это зависит от характера напряженного состояния и ориентировки поля внешних сил относительно кристаллографических осей.

Рассмотрим простейший случай линейного растяжения или сжатия. Пусть растягивающая сила F образует угол φ с нормалью к плоскости скольжения N и угол ψ с направлением скольжения T в этой плоскости (рис. 275). Тогда скальвающее напряжение для системы скольжения (N, T) будет

$$\tau = \frac{F}{S_0} \cos \varphi \cos \psi. \quad (\text{XVI},20)$$

Максимальное значение скальвающего напряжения имеют плоскости и направления, составляющие с осью растяжения углы, приближающиеся к 45° . По формуле (20) можно определить скальвающие напряжения для различных систем скольжения в зависимости от положения точки F (выхода направления растягивающей силы на стереографической проекции) и найти систему с $\tau = \tau_{\max}$. С помощью проекций можно находить действующую

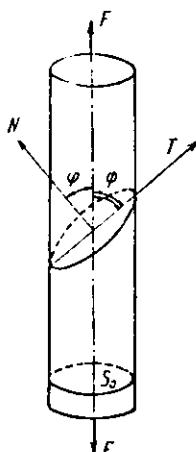


Рис. 275. Разложение растягивающей силы на скальвающий и нормальный компоненты

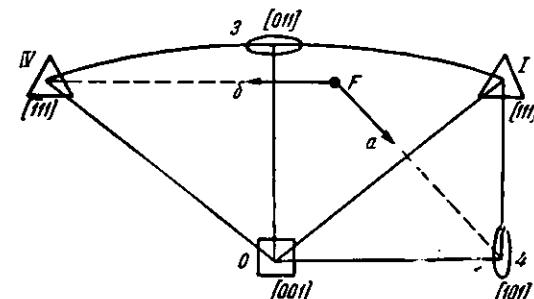


Рис. 276 Движение оси образца при растяжении (стрелка a) и сжатии (стрелка b) кристала с гранецентрированной структурой

систему геометрически, проводя на проекции линию пересечения сферы с конусом максимальных скальвающих напряжений (конус с образующим углом в 45° и с осью, совпадающей с направлением силы F). Эта линия представляет собой окружность. Анализ возможных вариантов приводит к следующему способу нахождения действующей системы скольжения в кубическом гранецентрированном кристалле.

Выделяем на рис. 274, в сферический треугольник, в который попадает направление растягивающей силы. (Это может быть любой из эквивалентных 48 треугольников, например 013.) Находим два смежных ему треугольника, вершинами которых будут оси симметрии 2-го и 3-го порядков (рис. 276), то есть точки 4 и IV, которые и составляют систему с максимальным скальвающим направлением.

Изменение ориентировки кристаллов при деформации

Деформация кристаллов сопровождается изменением их ориентировки. На рис. 277 показано изменение ориентировки при растяжении. Как видно из рис. 277, б, чистый сдвиг приводит к удалению концов образца от оси

растяжения. В результате возникает пара сил, вызывающая местные изгибы в зонах, смежных с закрепленными концами кристалла. Эти изгибы вызывают изменение ориентировки средней части кристалла, при котором действующее направление скольжения приближается к оси растяжения. На рис. 276 это изменение ориентировки кристалла показано стрелкой *a*. При сжатии (рис. 278, *a*) плоскость скольжения стремится расположиться перпендикулярно оси сжатия (рис. 278, *b*). При этом нормаль к плоскости скольжения приближается к оси сжатия. Изменение ориентировки кристалла при

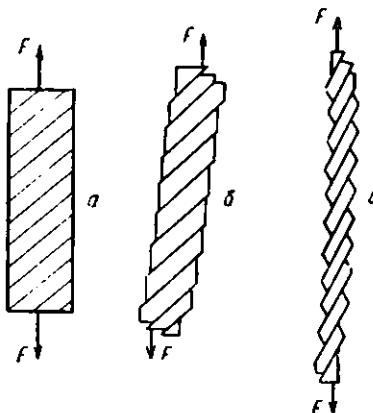


Рис. 277. Изменение ориентировки кристалла при растяжении

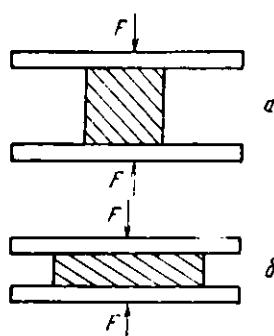


Рис. 278. Изменение ориентировки кристалла при сжатии

сжатии на рис. 276 показано стрелкой *б*. Таким образом, наблюдение за изменением ориентировки кристалла в двух опытах (сжатие и растяжение) позволяет определить систему скольжения.

Упрочнение кристалла

Сила, которую надо приложить к кристаллу для того, чтобы вызвать первые сдвиги, из (20) равна

$$F = \frac{\tau_0 S_0}{\cos \varphi \cos \psi}. \quad (\text{XVI},21)$$

При прочих равных условиях эта сила зависит от ориентировки кристалла. На рис. 279 показана зависимость силы *F* от угла наклона плоскости скольжения *φ* и произведения косинусов в (21). Справедливость формулы (21) подтверждается опытом. Зависимость растягивающей силы *F* от ориентировки кристалла («кажущийся» предел текучести) можно назвать упрочнением ориентации. В действительности это явление никаким упрочнением структуры кристалла не сопровождается. Если рассматривать критическое скользящее направление τ_0 как аналог силы трения, то можно ожидать возрастания τ_0 с увеличением внешнего гидростатического давления *P*. Опыты с растяжением кристаллов цинка и магния в пределах давлений до 100 атм показали отсутствие измеримого эффекта. Этот результат был истолкован как указание на существенное отличие между сопротивлением сдвигу в кристалле и силой трения. Не обсуждая правильность указанной аналогии, отметим, что в этих опытах использовался диапазон давлений, небольшой по сравнению с внутренним давлением в конденсированных

системах, обусловленным действием сил сцепления. В опытах Бриджмена, применявшего значительно большие давления, отмечено существенное влияние давления на скальвающие напряжения, что можно назвать упрочнением за счет внешнего давления. На рис. 280 показана кривая, полученная для сурьмы. Отметим сложный характер кривой $\tau_0 = \tau_0(p)$, проходящей через максимум (если этот максимум не связан с особенностями эксперимента).

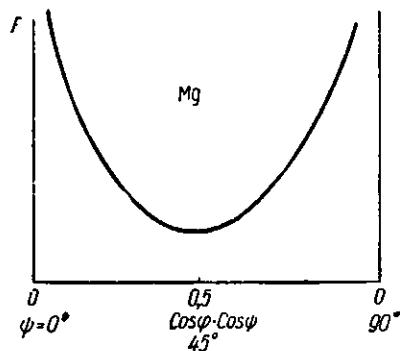


Рис. 279. Зависимость начальной растягивающей силы от ориентировки кристалла

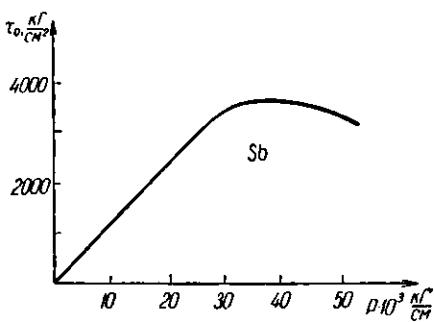


Рис. 280. Зависимость начального скальывающего напряжения τ_0 от внешнего давления для сурьмы

римента). При 30 000 атм парафин приобретает такую же вязкость, как металлы при обычных температурах, тогда как графит при 12 000 атм начинает вести себя как абразивный материал. В связи с необычным поведением графита при высоких давлениях напомним, что расстояния С—С в атомных сетках графита (1,41 Å) меньше расстояний С—С в алмазе (1,54 Å). Это свидетельствует о большей прочности связи атомов углерода

в графите, чем в алмазе, и согласуется с тем, что при обычных температурах и давлениях графит является более устойчивой модификацией углерода, чем алмаз. Слоистый характер структуры графита объясняет своеобразие его свойств, в частности механических. Благодаря большому коэффициенту сжатия в направлении, перпендикулярном к слоям, слоистый характер структуры графита с повышением давления оказывается в меньшей степени.

Критическое скальывающее напряжение τ_0 зависит от температуры. На рис. 281 показана эта зависимость для гексагональных кристаллов магния и кадмия при скольжении по плоскости базиса. С понижением температуры наблюдается увеличение сопротивления сдвигу. Однако это увеличение сравнительно невелико. Для кристалла кадмия при понижении температуры от точки плавления до 20° К сопротивление сдвигу возрастает меньше чем в 4 раза. Пластичность металлических кристаллов сохраняется вплоть до самых низких температур. Повышение начального сопротивления сдвигу кристаллов τ_0 с понижением температуры можно назвать температурным упрочнением.

Рис. 281. Зависимость τ_0 от температуры для магния и кадмия

На рис. 281 показана эта зависимость для гексагональных кристаллов магния и кадмия при скольжении по плоскости базиса. С понижением температуры наблюдается увеличение сопротивления сдвигу. Однако это увеличение сравнительно невелико. Для кристалла кадмия при понижении температуры от точки плавления до 20° К сопротивление сдвигу возрастает меньше чем в 4 раза. Пластичность металлических кристаллов сохраняется вплоть до самых низких температур. Повышение начального сопротивления сдвигу кристаллов τ_0 с понижением температуры можно назвать температурным упрочнением.

Изменение химического состава кристалла, при вхождении атомов примесей в кристаллическую решетку, имеющее место при образовании

твердых растворов, приводит к значительному повышению критического скальвающего напряжения. Это явление можно назвать: упрочнение легированием. На рис. 282, а показано изменение τ_0 для кристаллов цинка в зависимости от содержания кадмия и олова. При увеличении кон-

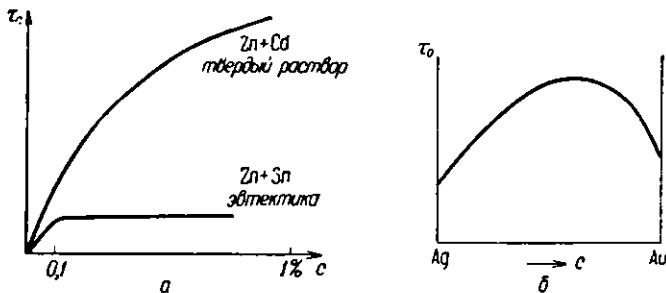


Рис. 282. Зависимость τ_0 от концентрации сплава для эвтектики и твердого раствора

центрации кадмия, входящего в твердый раствор, наблюдается непрерывное возрастание сопротивления сдвигу. Упрочняющее влияние атомов олова оказывается в области только малых концентраций, так как диаграмма состояния цинк — олово относится к типу эвтектики с малой растворимостью. При увеличении содержания олова выше предела растворимости атомы олова не входят в твердый раствор и не оказывают влияния на свойства твердого раствора. На рис. 282, б показана кривая упрочнения легированием для непрерывного ряда твердых растворов (сплавы серебро — золото). Наибольшее упрочнение наблюдается для сплавов с 50-процентной концентрацией компонентов твердого раствора.

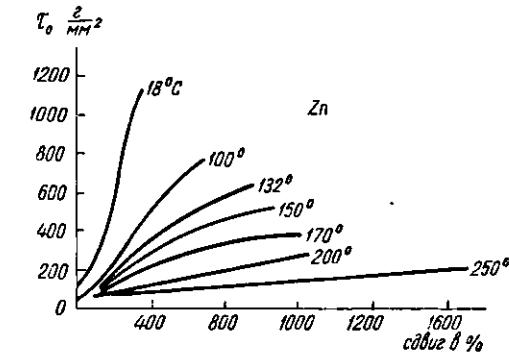
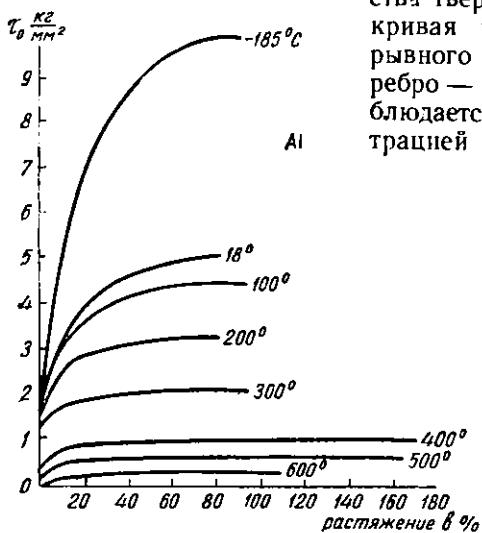


Рис. 283. Зависимость τ_0 от температуры: для алюминия и для цинка

Пластическая деформация вызывает заметные нарушения правильности кристаллической структуры и приводит к значительному повышению сопротивления сдвигу. На рис. 283 слева показаны кривые зависимости критического скальвающего напряжения алюминия от степени деформации при разных температурах. Начальные значения τ_0 определяются точками пересечения кривых с осью ординат. Кривые упрочнения алюминия при механической деформации могут быть аппроксимиро-

рованы уравнением параболы $\tau = \tau_0 + c\sqrt{\lambda}$. На рис. 283 справа показаны кривые упрочнения цинка при разных температурах. Эти кривые, в отличие от алюминия, лучше выражаются линейным законом.

Холодное и горячее деформирование

Зависимость кривых упрочнения от температуры и снижение эффекта упрочнения при повышенных температурах показывает, что при пластической деформации кристаллов протекают два типа процессов, идущих в противоположных направлениях. Деформация кристаллов приводит к накоплению в кристаллической решетке остаточных искажений и внутренних напряжений, возрастающих с увеличением степени деформации. Повышение температуры, сопровождающееся увеличением тепловой энергии атомов и их подвижности, приводит к некоторому уменьшению внутренних напряжений и искажений структуры, вызванных деформацией. Влияние температуры, нейтрализующей действие пластической деформации, растет с повышением температуры. При достаточно высоких температурах разупрочнение, вызываемое тепловым движением, может почти полностью устраниć эффекты механического упрочнения. Следует различать две области температур. Область низких температур, где влияние теплового движения мало и механическое упрочнение кристалла, связанное с метастабильным состоянием решетки, может сохраняться практически неограниченно долго. Это область так называемой х о л д н о й д е ф о� м а ц и и . В области высоких температур тепловое движение приводит к полному снятию эффектов механического направления. Это область так называемой г о р я ч е й д е ф о р м а ц и и . Холодное и горячее деформирование металлов и сплавов широко используется при технической обработке металлов.

Энергия внутренних напряжений

При пластической деформации металлов внутренняя энергия повышается на величину

$$\Delta U = \delta A - \delta Q. \quad (\text{XVI},22)$$

Здесь δA — работа внешних сил при деформировании. Эту работу можно измерить, получая диаграммы деформации. Второй член δQ — теплота,

выделяющаяся в пластически деформируемом теле. Эту теплоту можно измерить, производя пластическую деформацию тела в калориметре.

На рис. 284 показано изменение внутренней энергии при холодном деформировании меди в зависимости от степени деформации. Кривая рис. 284 связана с кривой упрочнения (ср. рис. 283, a). При малых степенях деформации, когда упрочнение велико, скорость изменения внутренней энергии также велика. При больших степенях деформации, когда кривая упрочнения достигает насыщения, энергия остаточных напряжений также стремится к некоторой определенной величине. Ниже приведены значения

энергии ΔU для некоторых металлов; в пересчете на грамм-атом эта энергия составит около 30—70 кал.

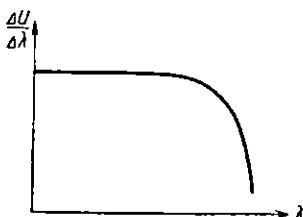


Рис. 284. Зависимость скорости изменения внутренней энергии от степени деформации при холодном деформировании

Энергия остаточных напряжений в некоторых пластиически деформированных металлах

Металл	Al	Fe	Ni	Cu	Латунь
$\Delta U, \frac{\text{кал}}{\text{см}^2}$	1,1	1,2	0,78	0,50	0,49

Энергии внутренних напряжений при адиабатном выделении достаточно для нагревания тела на несколько градусов.

Классификация внутренних напряжений

При пластической деформации кристаллов, согласно классификации Н. Н. Давиденкова, возникают три рода искажений кристаллической структуры, которым соответствуют внутренние напряжения I, II и III рода. Искажения I и II рода являются малыми перемещениями атомов кристалла друг относительно друга. В пределах элементарной ячейки относительные смещения атомов составляют небольшую долю наименьшего межатомного расстояния (порядка $\frac{1}{1000}$ и, вероятно, не более $\frac{1}{100}$). Эти перемещения совершаются в пределах локальных потенциальных минимумов, отвечающих равновесным положениям атомов кристалла, то есть до перехода через потенциальные барьеры, разделяющие положения ближайших соседей. Искажения I и II рода сопровождаются возникновением соответствующих внутренних напряжений, имеющих упругий характер. Искажения III рода возникают при переходах атомов через потенциальные барьеры, то есть при перемещениях атомов на расстояния, не меньшие половины межатомного расстояния. Эти перемещения могут быть и значительно больше. При больших перемещениях атомы соседних слоев могут не попадать полностью в положения минимумов, соответствующих равновесной решетке. После окончания процесса скольжения часть атомов кристалла занимает промежуточные положения равновесия («застрекает на перевалах»), которые будут удалены от равновесных положений на величины, составляющие значительную долю межатомных расстояний. Искажения III рода возникают при переходе через предел упругости (текучести). Они являются метастабильными нарушениями кристаллической структуры, сохраняющиеся после снятия внешних сил, и ответственны за необратимый характер пластической деформации. Этим местным искажениям решетки соответствуют напряжения III рода, которые можно назвать сверхупругими напряжениями.

Рассматриваемые напряжения различаются масштабом объемов, которые они захватывают. Искажения I рода охватывают объем всего образца или изделия и монотонно распространяются на большое число кристаллов (упругий изгиб балки или рельса, деформация изделий при закалке). В отдельных участках, небольших по сравнению с объемом всего изделия, но содержащих большое число микрокристаллов, деформация является однородной и сопровождается изменением межплоскостных расстояний d на Δd . Рентгенографически искажения I рода обнаруживаются по смещению линий, определяемому по изменению угла отражения $\Delta\theta$.

Искажения II рода — упругие искажения, неоднородно распределенные между микрокристаллами, или даже между определенными участками микрокристаллов поликристаллического образца. Эти искажения возникают при пластической деформации поликристалла (волочение, прокатка, ковка и т. д.). Неоднородность деформаций вызывается кристаллографическим характером пластической деформации отдельных кристаллов и их различной взаимной ориентацией в поликристалле. Искажения II рода

охватывают области, содержащие большое число элементарных кристаллических ячеек. Рентгенографически искажения II рода обнаруживаются по размытию линий, так как смещения интерференционных пятен от отдельных однородно деформированных участков микрокристаллов для данной линии равны $\pm \Delta\theta_i$. Эти смещения направлены в разные стороны вследствие наличия растянутых и сжатых участков, которым соответствуют изменения межплоскостных расстояний $\pm \Delta d_i$. Искажения I рода можно рассматривать как ориентированные искажения II рода, захватывающие большие группы микрокристаллов.

Искажения III рода охватывают объем в несколько элементарных ячеек. Этим искажениям соответствуют смещения атомов, нарушающие регулярность структуры. Рентгенографически искажения III рода обнаруживаются по ослаблению интенсивности линий высших порядков, что в какой-то мере аналогично проявлению тепловых колебаний. Расстройка решетки, вызываемая тепловыми колебаниями, носит динамический характер. Мгновенные смещения атомов из положений равновесия непрерывно меняются со временем. Центры колебаний атомов образуют в пространстве правильную решетку. Смещения атомов, связанные с искажениями III рода, носят статический характер и в какой-то степени соответствуют фиксированному в некоторый момент времени состоянию решетки, расстроенной тепловым движением. Центры тепловых колебаний атомов деформированной решетки закреплены в пространстве, но уже не образуют вполне правильной решетки.

Схематическое представление об искажениях решетки разного рода дает рис. 285. При увеличении кривизны изгиба упругий изгиб сменяется пластическим, сопровождаемым сдвигами, в результате которых кристалл разбивается на ряд упруго изогнутых пачек, что приводит к уменьшению общей упругой энергии изгиба. В каждой упруго изогнутой пачке имеются искажения II рода, а на границах раздела пачек, где концентрируются наибольшие нарушения правильности структуры, — искажения III рода. Число атомов в соседних пачках на единицу длины вдоль границы различно, и их расположение соответствует схеме нониуса.

По рентгенографическим данным об искажениях решетки, возникающих при пластической деформации, можно произвести оценку величины соответствующих им внутренних напряжений. Энергия упругих напряжений определяется по формуле

$$\Delta U = \frac{1}{2} E \lambda^2 = \frac{1}{2} E \left(\frac{\Delta d}{d} \right)^2, \quad (\text{XVI},23)$$

где Δd определяется по величине смещения линий для напряжений I рода или по величине расширения линий для напряжений II рода. Расчет по формуле (23) дает для энергии напряжений II рода величину $\Delta U = 0,015 \text{ кал/г}$ (для меди), что составляет несколько процентов от энергии, поглощенной деформированным металлом. Энергию напряжений III рода можно оценить по формуле, аналогичной формуле для теплоты, идущей на нагревание тела

$$\Delta U' = \frac{1}{2} c \Delta T, \quad (\text{XVI},24)$$

где c — теплоемкость и ΔT — эффективная температура. Коэффициент $\frac{1}{2}$ берется потому, что при расчете энергии статических напряжений учты-

вается только потенциальная энергия. Эффективная температура определяется из сравнения ослабления интенсивности линий при пластической деформации с ослаблением, вызванным повышением температуры. Расчет по формуле (24) дает для энергии $\Delta U''$ величину, по порядку совпадающую с энергией внутренних напряжений, измеряемой в калориметрических опытах. Изложенное показывает, что на внутренние напряжения II рода приходится только около 2%, а на напряжения III рода — остальные 98% общей поглощенной энергии.

Модель напильника

Перейдем к рассмотрению динамики сдвигов в кристалле. Предположим, что кристалл идеален и сдвиг происходит одновременно по всей плоскости скольжения (модель напильника). В таком случае начальное критическое скальвающее напряжение, по Я. И. Френкелю,

$$\tau_0 = G\lambda_0, \quad (\text{XVI},25)$$

где G — модуль сдвига и λ_0 — величина упругой деформации, предшествующей пластическому сдвигу. Полагая $\lambda_0 = 0,1$ межатомного расстояния и $G = 3,5 \cdot 10^5 \text{ кг}/\text{см}^2$ (для цинка), получаем $\tau_0 = 350 \text{ кг}/\text{мм}^2$, что на несколько порядков превышает опытное значение. Тепловое движение снижает критическое скальвающее напряжение. Однако даже при абсолютном нуле температуры критическое скальвающее напряжение в тысячу раз меньше значения, вычисленного с помощью модели идеального кристалла.

Дислокации (засечения)

Предположим, что в кристалле имеется нарушение типа нониуса (Тейлор, 1934), когда число атомов в одной части кристалла вследствие смещения

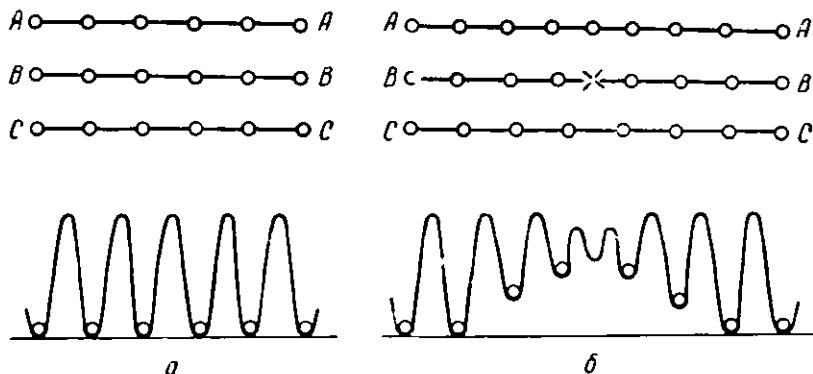


Рис. 286. Кривая потенциальной энергии: *а* — в идеальном кристалле; *б* — в зоне дислокации

превышает число атомов примыкающей к ней другой части кристалла. На рис. 286, *а* показано расположение атомов в идеальной решетке и периодическое изменение потенциальной энергии вдоль любого узлового ряда, например BB

$$U = 2A \cos 2\pi \frac{x}{a}. \quad (\text{XVI},26)$$

На рис. 286, *б* показано расположение атомов в области нарушения, причем предполагается, что аналогичное расположение атомов имеется

во всех параллельных плоскостях решетки и, следовательно, в кристалле существует дефект, обусловленный дополнительно вставленной полуплоскостью. Пересечение границы полуплоскости с плоскостью чертежа отмечено крестиком. Этот вид дефекта называется линейным зацеплением или линейной дислокацией. Кривая потенциальной энергии на участках, содержащих соответственно N и $N + 1$ атомов, представляет собой кривую типа биений

$$U' = A \cos 2\pi \frac{x}{a} \left(\frac{N+1}{N+\frac{1}{2}} \right) + A \cos 2\pi \frac{x}{a} \left(\frac{N}{N+\frac{1}{2}} \right). \quad (\text{XVI},27)$$

В центре дислокации образуется неглубокий незанятый минимум кривой, отделенный небольшими барьерами от соседних минимумов. Такая форма потенциальной кривой указывает на возможность диффузационного перемещения дислокации вдоль плоскостей скольжения за счет энергии теплового движения. При приложении к кристаллу сдвигающих усилий кривая потенциальной энергии, как показывает рис. 287, становится асимметричной:

$$U'' = A \cos 2\pi \frac{x-\delta}{a} \left(\frac{N+1}{N+\frac{1}{2}} \right) + A \cos 2\pi \frac{x}{a} \left(\frac{N}{N+\frac{1}{2}} \right), \quad (\text{XVI},28)$$

благодаря чему, дислокация получит направленное перемещение, что соответствует пластическому сдвигу одной части кристалла относительно другой.

Величина локальных минимумов в центре дислокации значительно снижается по сравнению с идеальной решеткой, что соответствует снижению критического напряжения сдвига, необходимого для направленного перемещения дислокации. В отличие от идеального кристалла, в дефектном кристалле с дислокациями сдвиг происходит не путем одновременного перемещения всех атомов в плоскости скольжения, а путем последовательных перемещений небольших групп атомов, что соответствует движению дислокации в кристаллической решетке.

Рис. 287. Кривая потенциальной энергии в зоне дислокации при наложении напряжений сдвига

Оценка энергии линейной дислокации длиной в 1 см приводит к величине порядка 10^5 эрг. Добавочная энергия в 1 см^3 деформированного металла $\Delta U \approx 10 \text{ ккал/см}^3 = 5 \cdot 10^7 \text{ эрг/см}^3$; отсюда число линейных дислокаций $\sim 5 \cdot 10^{12}$ в 1 см³. На каждую грань куба выходит $\sim 2 \cdot 10^{12}$ дислокаций на 1 см². Полагая диаметр атома 3 Å, находим 10^{16} атомов на 1 см². Следовательно, одна дислокация приходится на 10^3 атомов. Каждая дислокация связана со смещением значительного числа атомов. Поэтому общее число смещенных атомов в пластически деформированном металле будет достаточно велико, что согласуется с рентгенографическими данными, показывающими, что при больших степенях деформирования в среднем можно считать смещенным каждый восьмой атом в решетке. Избыточную энергию деформированного металла можно отождествить с энергией дислокаций.

В кристалле могут существовать два типа линейных дислокаций, которые можно назвать положительными и отрицательными (рис. 288). Поло-

жительными дислокациями назовем такие, у которых в верхней половине кристалла находится растянутый участок, а в нижней — сжатый. У отрицательных дислокаций расположение растянутых и сжатых участков обратное. Не трудно видеть, что дислокации в кристалле взаимодействуют друг с другом. При сближении дислокаций одинакового знака энергия смещений атомов возрастает, так как участки деформаций одинакового знака (растяжения или сжатия) накладываются друг на друга. Поэтому дислокации одинакового знака взаимно отталкиваются. Наоборот, дислокации разного знака притягиваются друг к другу, так как при их сближении связанные с ними энергии возмущения уменьшаются. При слиянии дислокаций разного знака происходит рассасывание искажений III рода и выправление решетки. Количественный расчет зависимости энергии дислокаций от расстояния между ними показывает, что дислокации взаимодействуют друг с другом с силой, обратно пропорциональной расстоянию между ними $\frac{1}{r}$. При равновесии и отсутствии внешних сил дислокации стремятся расположиться упорядоченно в кристалле (рис. 289).

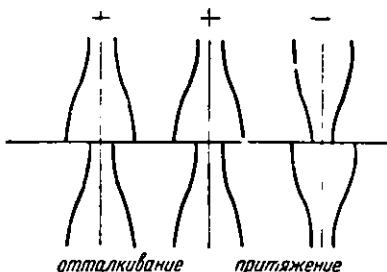


Рис. 288. Схема положительных и отрицательных дислокаций

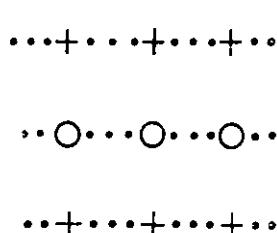


Рис. 289. Упорядоченное расположение дислокаций

Сопротивление кристалла сдвигу связано с отталкиванием дислокаций одинакового знака, находящихся в одних и тех же плоскостях скольжения и притяжением разноименных дислокаций, находящихся в разных плоскостях скольжения. Упрочнение кристалла при пластической деформации обусловлено возрастанием плотности дислокаций и увеличением сил взаимодействия между ними. Рассмотрим кристалл с одной системой скольжения. Пусть на единицу длины по нормали приходится n_1 действующих плоскостей скольжения, на каждой из которых имеется n_2 дислокаций. Плотность дислокаций в таком случае будет $N = n_1 n_2$. При движении дислокаций вдоль плоскостей скольжения произойдет смещение отдельных пачек скольжения. Пусть L — средняя длина свободного пробега дислокации в кристалле. При перемещении всех дислокаций в данной плоскости скольжения пачка скольжения сместится на $\Delta l = a n_2 L$, где a — межатомное расстояние. Так как толщина пачки равна $\frac{1}{n_1}$, то величина сдвига в кристалле будет

$$\lambda = \Delta l n_1 = a n_1 n_2 L = a N L. \quad (\text{XVI},29)$$

Если число действующих плоскостей скольжения в процессе деформации остается постоянным $n_1 = \text{const}$, то среднее расстояние между дислокациями в плоскостях скольжения

$$r \approx \frac{1}{n_2} = \frac{\text{const}}{N}. \quad (\text{XVI},30)$$

Сопротивление сдвигу в кристалле определяется силой взаимодействия между дислокациями, которая обратно пропорциональна среднему расстоянию между ними:

$$\tau \approx f = \frac{c}{r} = cN = c' \frac{\lambda}{L}. \quad (\text{XVI},31)$$

В этом случае скальвающее напряжение пропорционально сдвигу. При увеличении числа действующих плоскостей скольжение пропорционально общему числу дислокаций, то есть при равномерном распределении дислокаций по сечению кристалла, имеем $n_1 = n_2 = \frac{1}{4} N$.

В этом случае среднее расстояние между дислокациями

$$r \approx \frac{\text{const}}{\sqrt{N}}, \quad (\text{XVI},32)$$

и вместо (31) получаем

$$\tau = \frac{c}{r} = c \sqrt{N} = c' \sqrt{\frac{\lambda}{L}} \quad (\text{XVI},33)$$

параболическую зависимость скальвающего напряжения от степени сдвига.

Различие в законах упрочнения гексагональных и кубических металлов с плотной упаковкой связано с различием в механизме деформации. Это проявляется, в частности, в том, что при растяжении монокристаллов гексагональных металлов картина видимых следов плоскостей скольжения выявляется полностью уже на начальных стадиях растяжения. В кубических гранецентрированных металлах новые следы плоскостей скольжения появляются постепенно с увеличением степени растяжения. Причина этого различия заключается в том, что в гексагональных металлах имеет место простое скольжение, тогда как в гранецентрированных металлах обычно уже на ранних стадиях происходит двойное скольжение.

Сравнение теоретических кривых упрочнения с опытными позволяет определить L — длину свободного пробега дислокации, которая оказывается порядка 10^{-4} см. Эта величина совпадает со средними размерами блоков мозаики в металлах. Поэтому можно полагать, что границы блоков мозаики являются непроходимыми препятствиями для дислокаций, которые концентрируются на этих границах.

В теории пластической деформации кристаллов важен вопрос о возникновении дислокаций. С дислокациями связана большая энергия, значительно превосходящая при расчете на один атом среднюю энергию теплового движения. Поэтому дислокации не могут зарождаться за счет тепловых флуктуаций. Этого следовало ожидать, так как при легком образовании дислокаций за счет теплового движения они столь же легко и разрушались бы им. В этих условиях никакого эффекта механического упрочнения не наблюдалось бы. Можно полагать, что некоторое количество дислокаций имеется в кристалле к моменту начала деформаций. Однако при пластической деформации благодаря движению дислокаций и выходу их на границы блоков мозаики количество существовавших в кристалле дислокаций непрерывно уменьшается. Это быстро привело бы к исчерпанию имеющихся дислокаций и такому большому упрочнению кристалла, какого на опыте не наблюдается. Дислокации должны возникать в процессе пластической деформации, энергия их образования возникает за счет работы внешних сил. Механизм возникновения дислокаций обусловлен неоднородностью приложения нагрузки даже в случае идеального кристалла. Если бы кристалл представлял собой абсолютно жесткое тело, то в этом случае можно было бы представить мгновенное распространение напряженного состояния по всему кристаллу и возникновение однородного напряженного состояния. Благо-

даря упругости волна напряжений распространяется в кристалле с конечной скоростью. Неизбежные неоднородности в передаче давления на поверхность кристалла, а также неизбежные неоднородности и дефекты кристалла

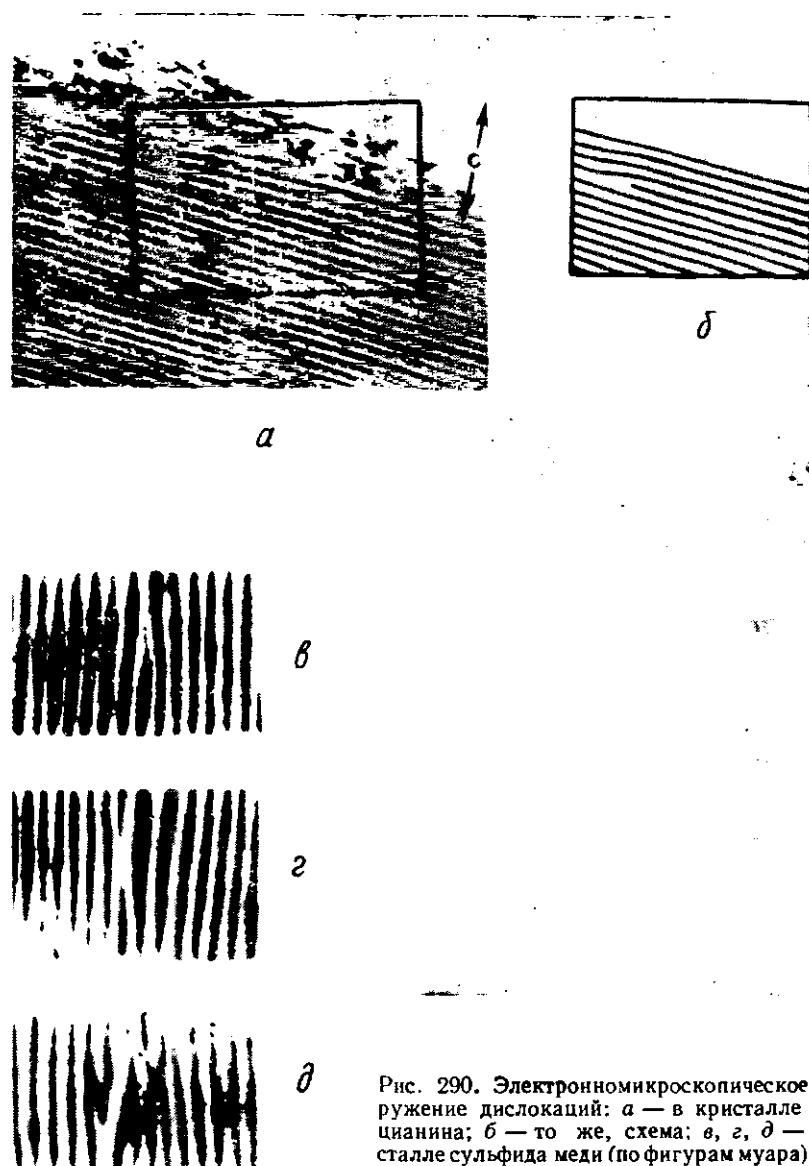


Рис. 290. Электронномикроскопическое обнаружение дислокаций: *а* — в кристалле фталоцианина; *б* — то же, схема; *в*, *г*, *д* — в кристалле сульфида меди (по фигурам муара)

типа трещин, примесей, границ кристаллов, флуктуаций плотности и т. п., заложенные в кристалле с момента его образования, приведут к возникновению дефектов типа линейных и спиральных дислокаций.

В последнее время благодаря развитию экспериментальной техники оказались возможными прямые наблюдения дислокаций, подтвердившие правильность модели (рис. 286, *б*), предложенной 25 лет назад. На рис. 290, *а*

изображен электронномикроскопический снимок с тонкой кристаллической пластиинки платинового фталоцианина, на котором видны следы плоскостей ($d = 12 \text{ \AA}$), в которых располагаются атомы платины. На этом снимке видна также линейная дислокация, представляющая собой обрыв следа одной из атомных плоскостей. В схематическом виде соответствующая область изображена на рис. 290, б. Еще более высокую разрешающую способность удалось получить путем наблюдения в электронном микроскопе фигур муара *, образующихся при наложении с небольшим углом поворота двух тонких кристаллических пластиинок. На рис. 290, в, г изображены полученные (Хашимото и Уэда) по этому способу снимки кристаллов сульфида меди, на которых межплоскостное расстояние $d = 1,88 \text{ \AA}$. На этих снимках дислокации в сульфиде меди аналогичны дислокациям в кристаллах платинового фталоцианина, установленным прямым электронномикроскопическим наблюдением.

§ 5. МЕХАНИЧЕСКОЕ ДВОЙНИКОВАНИЕ

Внешние силы, действующие на кристалл, могут вызвать необратимую деформацию, отличную от деформаций, вызываемых скольжением. Этот

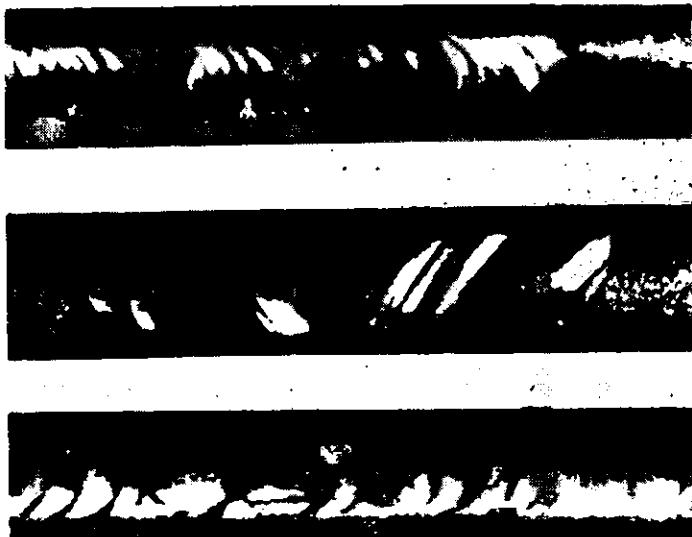


Рис. 291. Механические двойники, возникшие при растяжении монокристаллов металлов

вид деформации проявляется в возникновении макроскопических однородных областей кристалла с ориентацией решетки, отличающейся от ориентации решетки в исходном кристалле на значительный угол. На рис. 291 показаны двойниковые области, возникшие при растяжении металлических монокристаллов. Будет ли при растяжении в кристалле наблюдаться скольжение или двойникование, зависит от условий опыта. Если плоскость скольжения расположена неблагоприятно по отношению к растягивающей силе, то увеличение внешней нагрузки приводит к накоплению в кристалле зна-

* На использование фигур муара для получения увеличенных изображений указал А. В. Шубников («Симметрия». Изд-во АН СССР, М.—Л., 1940, стр. 118).

чительной упругой энергии. Из-за ориентационного упрочнения эта энергия не может разрядиться в пластических сдвигах. До наступления разрушения в ряде кристаллов за счет накопленной упругой энергии происхо-

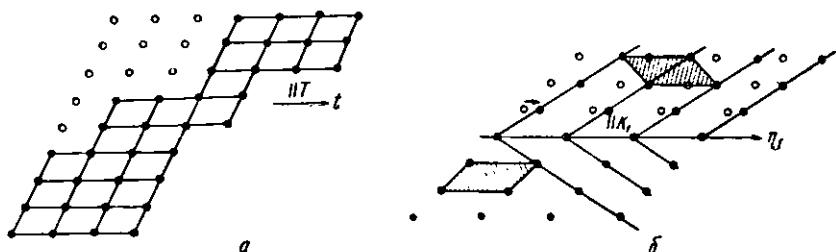


Рис. 292. Смещение атомов: *а* — при скольжении, *б* — при двойникования

дит переброс решетки в новое положение и образуется механический двойник. Как показывает опыт, двойниковая часть кристалла является зеркальным отражением решетки исходного кристалла в некоторой плоскости, называемой плоскостью двойникования. Плоскость двойникования является кристаллографической плоскостью, обычно с небольшими индексами.

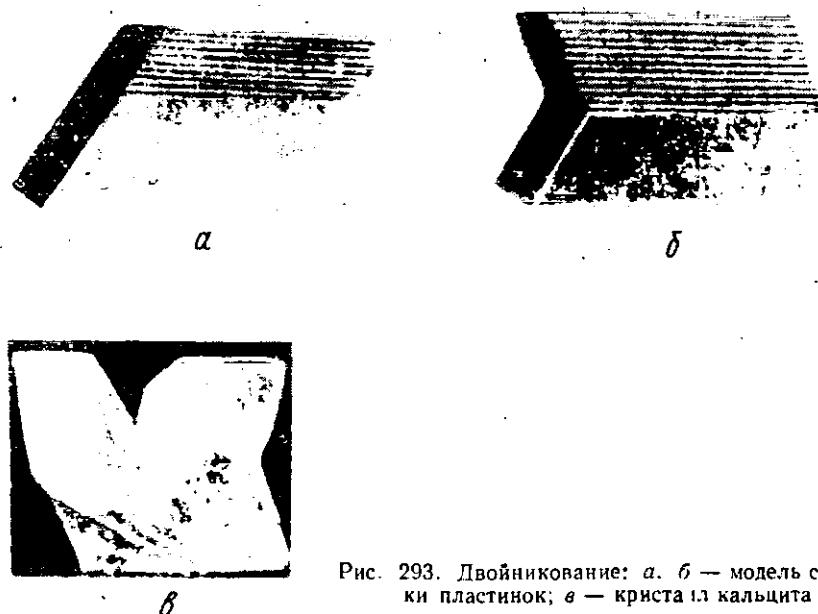


Рис. 293. Двойникование: *а*, *б* — модель стопки пластиночек; *в* — кристалл кальцита

Механизм двойникования отличен от механизма скольжения. Рассмотрим это на примере двойникования простой трансляционной структуры. На рис. 292, *а* показаны смещения атомов при простом сдвиге (скольжение) вдоль направления скольжения t . Смещения точек скольжения друг относительно друга в этом случае кратны целому числу периодов na , вдоль направления скольжения. Здесь n — целые числа, характеризующие сдвиги соседних точек и принимающие любые значения. На рис. 292, *б*

показаны смещения атомов при двойниковом сдвиге, происходящем вдоль направления двойникования η . В этом случае соседние атомные плоскости смещаются друг относительно друга на строго определенную величину ma , меньшую величины периода вдоль направления двойникования a_η , ($m = \text{const} < 1$). Моделью механического двойника может служить стопка параллельных пластинок (рис. 293, *a*), в которой соседние пластинки смещены на определенный угол (рис. 293, *б*). На рис. 293, *в* показано двойникование кальцита, вызванное надавливанием лезвия ножа. Положение исходной и двойниковой частей кристалла соответствуют модели (рис. 293, *б*).

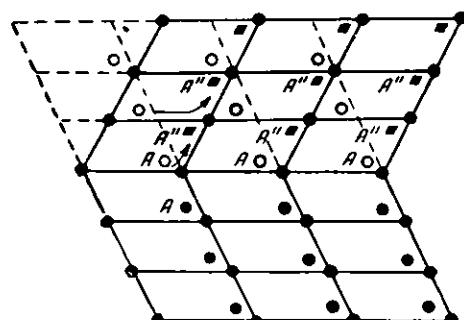


Рис. 294. Структура двойника кальцита

двойника, помимо параллельных переносов, необходимо допустить повороты структурных элементов. Рассмотрим, как это было сделано Д. Б. Гогоберидзе, простейший молекулярный кристалл (рис. 294). Помимо смещения центров молекул вдоль направления двойникования, происходит поворот молекул около осей, лежащих в плоскости двойникования перпендикулярно к направлению двойникования.

В гексагональных металлах типа цинка имеются одна плоскость скольжения (0001) и шесть плоскостей двойникования $\{10\bar{1}2\}$. Если нормальное скольжение невозможно или исчерпано, то происходит двойникование, сопровождающееся возникновением минимумов на диаграмме растяжения вследствие разрядки напряжений. В образовавшемся двойнике происходит пластическая деформация путем скольжения.

В кристаллах со сложной структурой, содержащих несколько частиц в элементарной ячейке (к таким кристаллам относится кальцит CaCO_3), для образования

Таблица

ПРИЛОЖЕНИЕ I. СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ

Таблица II

ТИПИЧНЫЕ ВАЛЕНТНОСТИ

Таблица III

плотность твердой фазы, г/см³

	He											
H	Li		Be		C		N		O		F	
	0,07	0,53	1,84	1,7	2,25							Ne
Li			Mg	1,74	Al	2,69	Si	2,2	P	1,8	S	2,9
Na	0,97		K	0,86	Ca	1,55	Sc	4,5	V	5,7	Cr	7,1
			Rb	1,52	Sr	2,60	Y	4,57	Zr	6,53	Nb	8,50
			Cs	1,87	Ba	3,8	La	6,15	Hf	13,3	Ta	16,2
			Fr		Ra		Ac					
			Ce	6,80	Pr	6,47	Nd	7,0	Pm	Sm	7,5	Eu
										Gd		Tb
										Dy		Ho
											Er	Tu
											Yb	Lu
			Th	11,5	Pa	—	U	19,6	Np	Pu	Am	Cm

Таблица IV

ТЕПЛОТА СУБЛИМАЦИИ, ккал/моль

H											He			
Li	B					C					N			
	Be		B		C		N		O	F	Ne			
	Mg	36,3	Al	75	Si	55	P	S	Cl		Ar			
											2,03			
K	Ca	47,8	Sc	70	Ti	100	V	85	Cr	88	Mn	74		
Rb	Sr	47	Y	90	Zr	110	Nb	> 68	Mo	160	Tc	Ru	120	
Cs	Ba	49	La	90	Hf	> 72	Ta	> 97	W	210	Re	Os	125	
Fr														
	Ra	72,7	Ac											
	Gd	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	No	Er	Tu	Yb	Lu
	Th	177	Pa	U	220	Np	Pu	Am	Cm					

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ. °С

			H —259	He	
Li 180					
Na 93,7					
K 63,6	Ca 850	Sc 1800	V 1715	Cr 2000	Mn 1250
Rb 37,0	Sr ~800	Y 1900	Nb 1950	Mo 2600	Tc Ru 2000
Cs 28,5	Ba 850	La 826	Hf 2230	Ta 3027	W 3390
Fr	Ra	Ac			
			Be 1278	B 2300	C 3900
					N —210
					O —219
					F —223
			Mg 650	Al 660	Si 1414
				P 44	S 113
					Cl —103
					Ar
			Ga 419	Ge 30,2	As 958
			Zn 1083		Se 817
					Br 217
					Kr —7,3
			Rh 1970	Pd 1553	Sn 155
				Ag 960	Cd 320
					Sb 232
					Te 630
					J 453
					Xe 114
			Hg 1063	Tl 39	Bi 327
					Po 271
					At 114
					Rn
			Ce 780	Pr 950	Nd 850
				Pm 1350	Sm 1150
				Gd 1150	Tb Dy
					Ho Er
					Tu Yb ~1800
					Lu
			Th 1850	Pa 1129	Np Pu
					Am Cm

Таблица VI

УДАЛЬЧЕ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ ПРИ 6°C, ОМ · СМ · 10⁶

H	He									
Li 8,5	Be 5,5	B	C	N	O	F	Ne			
	Mg 3,2	Al 2,33	Si	P	S	Cl	A			
Na 4,3										
K 6,1	Ca 4,0	Sc	Ti 8,2	V	Cr 2,6	Mn	Fe 8,9	Co 6,2	Ni 6,6	Cu 5,5
Rb 11,6	Sr 30,3	Y	Zr 41	Nb	Mo 4,38	Tc	Ru 11,6	Rh 4,65	Pd 10,2	Ag 1,47
Cs 18,2	Ba 57,5	La 57,6	Hf 29,6	Ta 13,8	W 4,89	Re	Os 8,9	Ir 4,85	Pt 9,8	Au 2,6
Fr	Ra	Ac								
	Ce 72,6	Pr 63,5	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho
										Er
										Tu
										Yb
										Lu
	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm			

Таблица VII

МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ ЧАСТИЦ ПРИ КОМПАНИИ ТЕМПЕРАТУРЕ

	H	He	
	-4	-2	
Li +25			
Be	B	C 0,5 ал. -3,5 гр.	N
	-9	-8	-12
			+1700
			-7
Mg +6	Al +16	Si -4	P
			-27
			S
			-15
			Cl -20
			A -19
Na +16			
K +22	Ca +44	Sc +316	Ti +150
			V +230
			Cr +150
			Mn +490
Rb +19	Sr +92	Y +191	Zr +120
			Nb +120
			Mo +54
			Tc +43
Cs +30	Ba -20	La +140	Hf +147
			Ta +41
			W +68
			Re +9
Fr	Ra	Ac	

Ce ₂₃₀₀	P _r ~4000	N _d 5600	P _m	S _m 1820	E _u 30 400	G _d 75 500	T _b 115 000	D _y 102 000	H _o 68 200	E _r 44 500	T _u 25 600	Y _b 250	L _u
Th_{+130}	Pa	U_{+620}	Np	Pu	Am	Cm							

ПРИЛОЖЕНИЕ II

БИБЛИОГРАФИЯ

Общая литература

- А. Ф. Иоффе. Физика кристаллов. ГИТЛ, М.—Л., 1932.
В. Д. Кузнецов. Физика твердого тела. Томск, 1952.
Я. Г. Дорфман и И. К. Кикон. Физика металлов. ГТИ, Л.—М., 1933.
Я. И. Френкель. Теория твердых и жидких тел. ГТИ, Л.—М., 1934.
М. Борни и М. Гепперт-Майер. Теория твердого тела. ГИТЛ, М.—Л., 1938.
А. В. Шубников, Е. Е. Флинт и Г. Б. Бокий. Основы кристаллографии. Изд-во АН СССР, М.—Л., 1940.
Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц. Теоретическая физика. ГИТЛ, М.—Л., 1940—1951; т. I. Механика, 1940 (теорема вириала, тензорная алгебра, ангармонические колебания); т. III. Механика сплошных сред, 1944 (симметрия кристаллов, упругие свойства и упругие волны в кристаллах, короткие волны, ангармонические колебания, теплопроводность кристаллов); т. IV. Статистическая физика (классическая и квантовая), 1951 (теплоемкость твердых тел, тепловое расширение, фононы, квантовая жидкость, сверхтекучесть, электронный спектр твердых тел, сверхпроводимость, отрицательные температуры, критическая точка, диаграммы состояния, свойства вещества при очень больших температурах и давлениях, смесь изотопов, симметрия кристаллов и макроскопических тел, фазовые переходы II рода, поверхностное напряжение кристаллов, образование зародышей, флуктуации изгиба длинных молекул); т. V. Квантовая механика, ч. I (нерелятивистские теории), 1948 (периодическая система элементов, двухатомные и многоатомные молекулы, теория симметрии, электрон в периодическом поле).
Г. С. Жданов, Я. С. Уманский. Рентгенография металлов, т. I, изд. 2. Металлургиздат, М., 1941; т. II. М., 1940.
Ч. С. Баррет. Структура металлов. Металлургиздат, М., 1948.
Я. С. Уманский, Б. Н. Финкельштейн, М. Е. Блантер. Физические основы металловедения. Металлургиздат, М., 1955.
Я. И. Френкель. Введение в теорию металлов, изд. 2. ГИТЛ, М.—Л., 1950.
Ф. Зейтц. Современная теория твердого тела. ГИТЛ, М.—Л., 1949.
Р. Пайерлс. Квантовая теория твердых тел. ИЛ, М., 1956.
Б. Г. Лифшиц. Физические свойства металлов и сплавов. Машгиз, М., 1956.
Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. ГИТЛ, М., 1957. Основные формулы физики, под ред. Д. Мензела. ИЛ, М., 1957.

К ГЛАВЕ I

- А. С. Компанеец. Теоретическая физика, гл. III. Квантовая механика, изд. 2. ГИТЛ, М., 1957.
Э. В. Шпольский. Атомная физика, т. II, гл. XII. Основы квантовой механики, изд. 2. ГИТЛ, М.—Л., 1950.
Д. И. Блохицев. Основы квантовой механики, изд. 2. ГИТЛ, М.—Л., 1949.

И. И. Гольдман и В. Д. Кривченков. Сборник задач по квантовой механике. ГИТТЛ, М., 1957.

К ГЛАВЕ II

- Я. И. Френкель. Принципы теории атомных ядер. Изд-во АН СССР, М.—Л., 1950.
Э. Ферми. Ядерная физика. ИЛ, М., 1951.
Э. Ферми. Лекции по атомной физике. ИЛ, М., 1952.
В. Чердынцев. Распространенность химических элементов. ГИТТЛ, М., 1956.
Э. В. Шпольский. Атомная физика, тт. I и II, изд. 2. ГИТТЛ, М.—Л., 1949.
В. Н. Кондратьев. Структура атомов и молекул. Изд-во АН СССР, М.—Л., 1960.
УФХ, 63, 825, 1957 (Открытие элемента № 102 — нобелий).
D. Snider, D. Montogomery. Phys. Rev., 109, 222, 1958 (Электросопротивление изотопов лития).
I. Gevalle, G. Hill. Phys. Rev., 110, 773, 1958 (Влияние изотопного состава на теплопроводность Ge).
C. Nordman, W. Lipscomb. J. Chem. Phys., 19, 1422, 1951 (Влияние на межатомные расстояния изотопного замещения H на D).
В. С. Коган, Б. Г. Лазарев, Р. Ф. Булатникова. ЖЭТФ, 34, 238, 1958 (Диаграмма состояния водород — дейтерий).
R. Deslattes. Phys. Rev., 110, 1471, 1958 (Число 3d-электронов в переходных металлах).
P. Bridgeman. Proc. Amer. Acad. Arts Sci., 81, 165, 1952; см. также УФН, 67, 717, 1959 (Влияние давления на электросопротивление Cs в связи с изменением валентного состояния).

К ГЛАВАМ III—IV

- М. Г. Веселов. Элементарная квантовая теория атомов и молекул. ГИТТЛ, М., 1955.
В. Юм-Розери. Атомная теория для металлургов. Металлургиздат, М., 1955.
G. Coulson. Valence. Oxford, 1952.
Е. М. Лифшиц. ДАН СССР, 97, 643, 1954; 100, 879, 1955; ЖЭТФ, 29, 94, 1955; Б. В. Дерягин, И. И. Абрекосова, Е. М. Лифшиц. УФН, 64, 493, 1958 (Молекулярное притяжение конденсированных тел).

К ГЛАВЕ V

- А. В. Шубников. Симметрия. Изд-во АН СССР, М.—Л., 1940.
Б. Н. Делоне и др. Математические основы структурного анализа кристаллов. ГТТИ, М.—Л., 1934.
А. В. Шубников. Симметрия и антисимметрия конечных фигур. Изд-во АН СССР, М., 1951.
Н. В. Белов. Тр. Ин-та кристаллогр. АН СССР, 6, 25, 1951 (Классный вывод пространственных групп).
А. М. Заморзайев. Диссертация. Л., 1953 (Обобщение федоровских групп).
Н. В. Белов, Н. Н. Неронова, Т. С. Смирнова. Тр. Ин-та кристаллогр., 11, 33, 1955 (Шубниковские группы).
Г. Донней, Н. В. Белов, Н. Н. Неронова, Т. С. Смирнова. Кристаллография, 3, 635, 1958 (О шубниковских группах).
Б. А. Тавгер, В. М. Зайцев. ЖЭТФ, 30, 564, 1956 (Обобщенные точечные группы. Магнитные группы).
И. Е. Дзялошинский. ЖЭТФ, 32, 1547, 1957 (Магнитная точечная группа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).
Н. В. Белов, Г. Н. Тархова. Кристаллография, 1, 4, 1956 (Группы цветной симметрии).
А. М. Заморзайев, Е. И. Соколов. Кристаллография, 2, 9, 1957 (Расширение понятия антисимметрии).

A. L. Mackay. *Acta Cryst.*, 10, 543, 1957 (Развитие теории пространственных групп).

G. Donnay, L. Corliss, J. Donnay, N. Elliott, J. Hastings. *Phys. Rev.*, 112, 1917, 1958 (Магнитная пространственная группа халькопирита).

E. W. Müller. *J. Appl. Phys.*, 27, 474, 1957 (Разрешение атомной структуры в ионном проекторе).

Г. С. Жданов. *ДАН СССР*, 48, 40, 1945 (Числовой символ плотной шаровой упаковки).

Г. С. Жданов, В. А. Поспелов. *ЖЭТФ*, 15, 709, 1945 (Определение пространственных групп по погасаниям).

К ГЛАВЕ VI

Н. В. Белов. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. Изд-во АН СССР, М., 1947.

Е. С. Макаров. Строение твердых фаз с переменным числом атомов в элементарной ячейке. Изд-во АН СССР, М.—Л., 1947.

Б. Ф. Ормонт. Структура неорганических веществ. ГИТТЛ, М.—Л., 1950.

А. И. Китайгородский. Органическая кристаллохимия. Изд-во АН СССР, М., 1955.

Г. Б. Бокий. Введение в кристаллохимию, изд. 2. Изд-во МГУ, 1959.

К § 1

В. И. Хоткевич. *ЖТФ*, 22, 474, 1952 (Низкотемпературные модификации лития и ртути).

C. Vaggett. *Acta Cryst.*, 9, 671, 1956 (Низкотемпературные модификации щелочных металлов).

H. Melsert, T. Tiedema, W. Burgers. *Acta Cryst.*, 9, 525, 1956 (Модификации кальция).

E. Sheldon, A. King. *Acta Cryst.*, 6, 100, 1953 (Модификации стронция).

E. A. Hall, T. Crangle. *Acta Cryst.*, 10, 240, 1957 (Структура ртути при высокой температуре).

A. W. Lawson, Ting Jang Tong. *Phys. Rev.*, 76, 301, 1949 (Структура церия при большом давлении).

F. Spedding, A. Doane, K. Negtappan. *Acta Cryst.*, 9, 559, 1956 (Структуры скандия, иттрия и лантанидов).

F. Ellinger, W. Zachariasen. *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 5650, 1953 (Структура самария).

C. Tucke Jr., P. Seeto, J. Thewlis, H. Steele. *Acta Cryst.*, 9, 472, 1956 (Структура бета-урана).

W. Zachariasen. *Acta Cryst.*, 5, 19, 660, 664, 1952; 12, 175, 1959 (Структура протактиния и нептуния).

W. Zachariasen, F. Ellinger. *Acta Cryst.*, 8, 431, 1955; 10, 776, 1957; F. Ellinger. *J. Metals*, 8, 1256, 1956 (Структуры и тепловое расширение модификаций плутония).

C. Vaggett. *Acta Cryst.*, 10, 58, 1957 (Структура ртути при низких температурах).

C. Swenson. *Phys. Rev.*, 111, 82, 1958 (Полиморфизм ртути).

J. Hoard, S. Geiger, E. Hughes. *J. Chem. Soc.*, 73, 1892, 1951; D. Sands, J. Hoard. *J. Chem. Soc.*, 79, 5582, 1957; B. Deckeg, J. Kasper (Докл. на конфер. американск. кристаллографов, июнь 1958 г.) (Тетрагональная и две ромбоздрические модификации бора).

L. Bolz, M. Boyd, F. Maier, H. Peiser. *Acta Cryst.*, 12, 247, 1959 (Кубическая и гексагональная модификации азота).

R. Collin. *Acta Cryst.*, 5, 431, 1952 (Структура кристаллического хлора).

А. И. Китайгородский, Т. Л. Хоцanova, Ю. Т. Стручков. *ЖФХ*, 27, 780, 1953 (Структура кристаллического йода).

В. С. Коган, Б. Г. Лазарев, Р. Ф. Булатникова. *ЖЭТФ*, 34, 238, 1958 (Изотопная морфотропия кристаллических структур N_2 и D_{2g}).

D. Henshaw. Phys. Rev., 109, 328, 1958; A. Schuch, E. Grilley, R. Miles. Phys. Rev., 110, 775, 1958 (Структуры модификаций и изотопная морфотропия He^3 и He^4).

A. Quaggle. Proc. Phys. Soc., 49, 279, 1937 (кубические гранецентрированные металлы); W. Buckel, ZS. f. Phys., 138, 136, 1954 (галлий, висмут); P. Aggarwal, A. Goswami. Proc. Phys. Soc., B70, 708, 1957 (молибден); N. S. Chatterjee. Acta Cryst., 11, 679, 1958 (уран); (Структуры тонких металлических пленок по электроннографическим данным).

К § 2

C. Heavens, G. Cheesman. Acta Cryst., 3, 197, 1950 (Твердый раствор бром — йод).

F. Neubstein, B. Vogel, B. Augerbach. Acta Cryst., 9, 466, 1956 (Атомные смещения в твердых растворах).

B. И. Иверонова, А. П. Звягина, А. А. Кацельсон. Кристаллография, 2, 414, 1957 (Искажения структуры твердых растворов).

B. Н. Быков, С. И. Виноградов. Кристаллография, 3, 304, 1958 (Нейтронографическое определение положения атомов углерода в структуре аустенита).

E. F. Bergaut. Acta Cryst., 6, 557, 1953 (Сверхструктура дырок в пирротине).

К § 3

Г. С. Жданов, В. А. Поспелов. ДАН СССР, 93, 97, 1953 (Уточнение структуры окиси цинка. Неравнозначность длин связей в окислах металлов).

G. Jeffrey, G. Ragg, R. Moggi. J. Chem. Phys., 25, 1024, 1956 (Уточнение структур окиси берилля и нитрида алюминия).

F. Keffel, A. Portis. J. Chem. Phys., 27, 675, 1957 (Ионная теория поляризации и искажения вюрцитных структур).

Структура жидкостей

В. И. Данилов. Рассеяние рентгеновских лучей в жидкостях. ОНТИ, Л.—М., 1935.

Н. С. Гингрич. Усп. химии, 15, 297, 1946 (Обзор структур жидких элементов).

Б. Р. Т. Фрост. Сб. «Успехи физики металлов», т. II. Металлургиздат, М., 1958 (Строение жидких металлов).

Сб. «Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии», изд. Киевск. гос. ун-та, 1954.

О. Я. Самойлов. Структура водных растворов и гидратация электронов. Изд-во АН СССР, М., 1957.

Я. И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. Изд-во АН СССР, М., 1946.

J. D. Bergal. Nature, 183, 141, 1959 (Геометрическая теория структуры жидкостей).

К ГЛАВЕ VII

Я. И. Френкель. Электрическая теория твердых тел. Изд. М. и С. Сабашниковых. Л., 1924.

В. Д. Кузнецов. Поверхностная энергия твердых тел. ГИТЛ, М., 1954.

В. К. Семенченко. Поверхностные явления в металлах и сплавах. ГИТЛ, М., 1957.

I. Jones, A. Jngham. Proc. Roy. Soc., A 107, 636, 1925 (Структурные суммы).

Г. А. Гольдер. Энергия и устойчивость кристаллических решеток. Диссертация. МАТИ, М., 1946.

J. Lenard-Jones. Proc. Roy. Soc., A 107, 157, 1925 (Расширение решетки в поверхностном слое кристалла).

R. Riedmiller. Z.S. f. Rhys., 102, 408, 1936; Н. А. Шишаков. ЖЭТФ, 10, 1450, 1940 (Электронографические данные о межплоскостных расстояниях в металлических пленках).

К ГЛАВЕ VIII

Г. Бете и А. Зоммерфельд. Электронная теория металлов. ГИТТЛ, М.—Л., 1938.

А. Вильсон. Квантовая теория металлов. ГИТТЛ, М.—Л., 1941.

В. Юм—Розери. Электроны и металлы. Металлургиздат, М., 1948.

Г. Е. Зильберман, Я. Е. Айзенберг. ФММ, 4, 216, 1957 (Форма поверхности постоянной энергии электронов в периодическом поле решетки).

A. Pippard. Phil. Trans. Roy. Soc., A250, 325, 1957; R. Olesen, S. Rodriguez. Phys. Rev., 108, 1212, 1957 (О форме поверхности Ферми в меди).

М. И. Каганов, И. М. Лифшиц, Л. В. Танатаров. ЖЭТФ, 31, 237, 1956 (Релаксация между электронами и решеткой).

Характеристические потери электронов в твердых телах. Сборник статей под ред. А. Р. Шульмана. ИЛ, М., 1959.

И. М. Лифшиц, М. И. Каганов. УФН, 69, 419, 1959 (Вопросы электронной теории металлов).

Поглощение ультразвука в металлах

W. P. Mason. Phys. Rev., 97, 557, 1955; R. W. Morse. Phys. Rev., 97, 1716, 1955; C. Kittel. Acta Metallurgica, 3, 295, 1955; A. B. Pippard. Phil. Mag., 46, 1104, 1955 (Теоретические работы по поглощению ультразвука).

M. Steinberg. Phys. Rev., 109, 1486, 1958; 111, 425, 1958 (Вязкость электронного газа в металлах. Поглощение и дисперсия ультразвука).

R. Morse, H. Bohm, J. Cavendish. Phys. Rev., 109, 1394, 1958; M. S. Steinberg. Phys. Rev., 110, 772, 1467, 1958 (Резонансное поглощение ультразвука в металлах в магнитном поле).

Аннигиляция позитронов в кристаллах

J. Du Mond, D. Lind, B. Watson. Phys. Rev., 75, 1226, 1949 (Определение кинетической энергии свободных электронов в меди по ширине линии аннигиляции).

E. Daniel, J. Friedel. J. Phys. Chem. Solids., 4, 111, 1958 (Расчет времени жизни позитронов в металлах).

G. Lang, S. De Benedicti. Phys. Rev., 108, 914, 1957 (Измерение импульса свободных электронов по угловой корреляции фотонов аннигиляции).

S. Bergk, J. Plaskett. Phys. Rev., 112, 1871, 1958 (Угловые корреляции фотонов аннигиляции в монокристаллах металлов).

М. А. Кривоглаз, А. А. Смирнов. ФММ, 7, 151, 1959 (К определению поверхности Ферми по угловой корреляции фотонов аннигиляции в монокристаллах).

Аннигиляция позитронов в твердых телах. Сб. статей. под ред. Г. С. Жданова. ИЛ, М., 1960.

К ГЛАВЕ IX

Г. И. Сканави. Физика диэлектриков, т. I (область слабых полей). ГИТТЛ, М.—Л., 1949; т. II (область сильных полей). Физматгиз, М., 1958.

А. Ф. Иоффе. Электронные полупроводники. ГТТИ, Л.—М., 1933.

А. Ф. Иоффе. Полупроводники в науке и технике. Изд-во АН СССР, М.—Л., 1957.

Ф. Ф. Волькенштейн. Электропроводность полупроводников. ГИТТЛ, М.—Л., 1947.

В. Шокли. Теория электронных полупроводников. ИЛ, М., 1953.

А. Ф. Иоффе. Полупроводниковые термоэлементы. Изд-во АН СССР, М.—Л., 1956.

- Н. М о тт, Р. Г е р н и. Электронные процессы в ионных кристаллах. ИЛ, М., 1950.
 С. И. Пекар. Исследования по электронной теории кристаллов. ГИТТЛ, М.—Л., 1951.
 Б. М. Ц а р е в. Контактная разность потенциалов. ГИТТЛ, М.—Л., 1949.
 К. Х е р р и н г, М. Н и к о ль с. Термоэлектронная эмиссия. ИЛ, М., 1950.
 А. Н. А р с е ньев а - Г ейль. Внешний фотоэффект с полупроводников и диэлектриков. ГИТТЛ, М., 1957.

К § 2

- L. M c K e e h a n. Phys. Rev., 43, 913, 1933; 72, 78, 1947 (Расчет полей в дипольных кубических кристаллах).
 J. Luttinger, L. T i s z a. Phys. Rev., 70, 954, 1946; 72, 257, 1947 (Теория дипольного взаимодействия в кристаллах).
 M. Cohen, F. Keffer. Phys. Rev., 99, 1128, 1955 (Дипольные суммы для кубических решеток).
 Г. С. Жданов, С. П. Соловьев, Ю. Н. Веневцев. Кристаллография, 2, 639, 1957; 4, 574, 1959 (Структурные коэффициенты для кристаллов типа перовскита).

К § 3

- А. В. Шубников. Пьезоэлектрические текстуры. Изд-во АН СССР, М.—Л., 1946.
 У. Кэди. Пьезоэлектричество и его практическое применение. ИЛ, М., 1949.
 У. Мэзон. Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультраакустике. ИЛ, М., 1952.
 А. В. Шубников, И. С. Желудев, В. П. Константинова, И. М. Сильверстова. Исследование пьезоэлектрических текстур. Изд-во АН СССР, М., 1954.
 J. G u t t m a n. Phys. Rev., 111, 1510, 1958 (Теория пьезоэффекта в структурах типа вюрцита).
 В. А. Копчик. Диссертация. Ин-т кристалллогр. АН СССР, М., 1952 (Симметрия кристаллов и пьезоэффект).
 И. С. Рез. Пьезотехника. Труды НИИ, вып. 1, стр. 1, 1959 (Изыскание новых пьезоэлектрических кристаллов).
 И. С. Рез, А. С. Сонин, Е. Е. Цепелевич, А. А. Филимонов. Кристаллография, 4, 65, 1959 (Выявление новых пьезоэлектриков).

Электреты

- F. G u t t m a n. Rev. Mod. Phys., 20, 457, 1948.
 М. Ф. Фридкин. Кристаллография, 1, 557, 1956 (Фотоэлектретное состояние серы).
 М. Ф. Фридкин. Кристаллография, 2, 130, 1957 (Электрофотография на фотоэлектретах).
 Л. М. Беляев, Г. С. Беликова, В. М. Фридкин, И. С. Желудев. Кристаллография, 3, 762, 1958 (Об электретном состоянии нафтальина).

К § 4

- И. В. Курчатов. Сегнетоэлектрики. ГТТИ, Л.—М., 1933, 1953.
 E. J a u p e s. Ferroelectricity. Princeton University Press, 1953.
 H. D. M e g a w. Ferroelectricity in Crystals. Methuen. London, 1957.
 В. Кенциг. Сегнето и антисегнетоэлектрики. ИЛ, М., 1960.
 G. Shirane, F. J o n e, R. P e r i n s k y. Proc. I. R. E., 43, 1739, 1955 (Обзор по сегнетоэлектричеству на основе структурных данных).
 А. Г. Смоленский. УФН, 62, 41, 1957 (Новые сегнето- и антисегнетоэлектрики).
 В. Л. Гинзбург. ЖЭТФ, 15, 739, 1945; 19, 36, 1949; УФН, 38 496, 1949; М. Я. Широбоков, Л. П. Холденко. ЖЭТФ, 21

1239, 1250, 1951; Г. А. Смоленский, Р. Е. Пасынков. ЖЭТФ, 24, 69, 1953 (Термодинамическая теория сегнетоэлектричества титаната бария).

А. F. Devonshire. Phil. Mag., 40, 1040, 1049; 42, 1065, 1951; Phil. Mag. Suppl., 3, 85, 1954 (Термодинамическая теория титаната бария).

C. Kittel. Phys. Rev., 82, 729, 1951; J. Tammann. Phys. Rev., 91, 447, 1953 (Термодинамическая теория антисегнетоэлектричества).

L. Grass. Phil. Mag., [8]1, 76, 1956 (Развитие термодинамической теории сегнето- и антисегнетоэлектричества).

J. Slater. Phys. Rev., 78, 748, 1950; M. Cohen. Phys. Rev., 84, 369, 1951 (Модельная теория сегнетоэлектричества в титанате бария).

Y. Takagi. Phys. Rev., 85, 315, 1952; Proc. Int. Conference of Theor. Phys. Kyoto a. Tokyo, 1953, p. 824; Science Council of Japan. Tokyo, 1954 (Модельная теория сегнето- и антисегнетоэлектричества).

В. Х. Козловский. ЖТФ, 21, 11, 1388, 1951 (Расчет эффективных полей в титанате бария).

Ю. Н. Веневцев, Г. С. Жданов, С. П. Соловьев, Ю. А. Зубов. Кристаллография, 3, 473, 1958; Ю. Н. Веневцев, Г. С. Жданов, С. П. Соловьев, В. В. Иванова. Кристаллография, 4, 255, 1959 (Расчет внутренних полей и спонтанной поляризации для тетрагональных модификаций BaTiO_3 и PbTiO_3).

S. Triebwasser. J. Phys. Chem. Solids, 3, 53, 1957 (Вычисление внутренних полей, ионных поляризуемостей и свободной энергии в BaTiO_3).

R. Pepinsky, K. Vedam, S. Hoshino, Y. Okaya. Phys. Rev., 111, 430, 1958 (Сегнетоэлектричество диглициннитрата).

S. Sawada, S. Nomura, S. Fujii, J. Ioshida. Phys. Rev. Letters, 1, 320, 1958 (Сегнетоэлектричество NaNO_2).

М. В. Классен-Неклюдова, М. А. Чернышева, А. Л. Штернберг. ДАН СССР, 63, 527, 1948; М. А. Чернышева. ДАН СССР, 81, 1065, 1951; 91, 87, 1953; Изв. АН СССР, сер. физ., 21, 289, 1957; И. С. Желудев, Р. Я. Ситко. Кристаллография, 1, 689, 1956; В. Л. Инденбом, М. А. Чернышева. Кристаллография, 2, 526, 1957 (Оптическое исследование доменной структуры сегнетовой соли).

W. Meier. Phys. Rev., 76, 1221, 1949; P. W. Fosberg. Phys. Rev., 76, 1187, 1949; J. Houiton, W. Meier. Phys. Rev., 98, 409, 1955; E. A. Little. Phys. Rev., 98, 978, 1955; И. С. Желудев, В. Ф. Парнов. Кристаллография, 1, 589, 1956 (Оптическое исследование доменной структуры титаната бария).

Г. В. Спивак, Э. Играц, И. С. Желудев. ДАН СССР, 122, 54, 1958; J. Teppen, F. R. Anderson. J. Appl. Phys., 29, 755, 1958 (Электронномикроскопическое исследование доменной структуры сегнетоэлектриков).

Ю. Н. Веневцев, Г. С. Жданов. Кристаллография, 3, 751, 1958 (Кристаллохимический анализ сегнетоэлектриков со структурой типа пировского).

К § 5

Л. С. Кан, Б. Г. Лазарев. ЖЭТФ, 34, 258, 1958 (Влияние всестороннего давления на электропроводность металлов при низких температурах).

И. М. Лифшиц, М. Я. Азбелль, М. И. Каганов. ЖЭТФ, 31, 63, 1956; R. Chantrell. Proc. Roy. Soc., A238, 344, 1957; D. Mc Donald. Phil. Mag., 2, 97, 1957 (Электросопротивление металлов в сильных магнитных полях).

Б. Н. Александров, Б. И. Веркин. ЖЭТФ, 34, 1655, 1958 (Длина свободного пробега электронов в олове высокой чистоты).

С. Рыжанов. ЖЭТФ, 9, 4, 1939 (Температурная зависимость электросопротивления упорядочивающихся твердых растворов металлов).

А. А. Смирнов. ЖЭТФ, 17, 743, 1947 (Электросопротивление сплава в зависимости от концентрации и степени порядка).

К § 6

В. Л. Гinzburg. Сверхпроводимость. Изд-во АН СССР, М.—Л., 1948.

Д. Шенберг. Сверхпроводимость. ИЛ, М., 1955.

- I. V a g d e e n, L. S o o r e g, J. S c h r i e f f e r. Phys. Rev., 106, 162, 1957 (Микроскопическая теория сверхпроводимости).
 А. А б р и к о с о в, М. Х а л а т н и к о в. УФН, 65, 551, 1958 (Современная теория сверхпроводимости).
 Н. Н. Б о г о л ю б о в, В. В. Т о л м а ч е в, Д. В. Ш и р о к о в. Новый метод в теории сверхпроводимости. Изд-во АН СССР, М., 1958.
 J. E i n s t e i n. Rev. Mod. Phys., 26, 277, 1954 (Сверхпроводящие металлы).
 Б. Г. Л а з а р е в, А. И. С у д о в ц е в, А. П. С м и р н о в. ЖЭТФ, 33, 1059, 1957 (Сверхпроводимость пленок бериллия).
 Н. Е. А л е к с е е в с к и й. ЖЭТФ, 18, 101, 1948; 19, 358, 1949 (Сверхпроводимость соединений висмута и зависимость T_k от давления).
 Г. С. Ж д а н о в. Труды Ин-та кристаллогр. АН СССР, 10, 99, 1954 (Атомная структура сверхпроводящих соединений висмута).
 Н. Е. А л е к с е е в с к и й, Г. С. Ж д а н о в, Н. Н. Ж у р а в л е в, Ю. Н. В е н е в ц е в, В. П. Г л а г о л е в а, Л. С. З е в и н, Т. А. М и н - г а з и н, Д. М. Х ейк е р. ЖЭТФ, 25, 115, 123, 248, 485, 621, 751, 1953; 26, 337, 1954; 28, 228, 1955; 30, 249, 1956; 32, 1305, 1957; 34, 820, 1958. (Атомная структура сверхпроводящих соединений висмута)
 G. H a r d y, J. H u l m. Phys. Rev., 93, 1004, 1954; B. T. M a t t h i a s, E. C o r e n z w i t t. Phys. Rev., 94, 1069, 1954 (Сверхпроводимость сплавов переходных металлов).
 R. H e i n, W. H e n g y, N. W o l c o t. Phys. Rev., 107, 1517, 1957; R. C h a n d r a s e k h a r, J. H u l m. J. Phys. Chem. Solids, 7, 259, 1958 (Сверхпроводимость урана и его сплавов).
 G. A n d e r s o n, S. L e g v o l d, F. S p e d d i n g. Phys. Rev., 109, 243, 1958 (Сверхпроводимость лантана и его сплавов).
 B. M a t t h i a s, E. C o r e n z w i t t. Phys. Rev., 107, 1558, 1957 (Сверхпроводимость соединений щелочноземельных металлов).
 B. M a t t h i a s, E. C o r e n z w i t t, W. Z a c h a r i a s e n. Phys. Rev., 112, 89, 1958; B. M a t t h i a s, H. S u h l, E. C o r e n z w i t t. Phys. Rev. Letters, 1, 449, 1958 (Сверхпроводимость и ферромагнетизм в изоморфных соединениях).
 L. J e p p i n g s, C. S w e n s o n. Phys. Rev., 112, 31, 1958 (Влияние давления на T_k Hg, In, Tl, Sn и Ta).
 J. L a n d a u e г. Phys. Rev., 96, 296, 1954 (Изменение упругих модулей олова при сверхпроводящем переходе).
 Н. В. З а в а р и ц к и й. ЖЭТФ, 34, 1116, 1958 (Тепловые свойства сверхпроводников).
 W. C o r a k, B. G o o d m a n, C. S a t t e r t h w a i t e, A. W e x l e r. Phys. Rev., 94, 1442, 1954 (Электронная теплоемкость и энергетическая щель у сверхпроводящего ванадия).
 G. B l e i v i n s, W. G o r d y, W. F a i r b a n k. Phys. Rev., 100, 1215, 1955; M. A. B i o n d y, M. P. G a r f u n k e l, A. O. M c C o u b b e y. Phys. Rev., 101, 1427, 1956 (Поглощение миллиметровых волн в сверхпроводниках и энергетическая щель).
 L. M a c k i n p o n. Phys. Rev., 100, 655, 1955; H. B ö t t m e r. Phys. Rev., 100, 758, 1955; R. W. M o r g e, H. V. B o h m. Phys. Rev., 108, 1094, 1957 (Исследование энергетической щели в сверхпроводниках по поглощению ультразвука).

К ГЛАВЕ X

- С. В. В о н с о в с к и й. Современное учение о магнетизме. ГИТТЛ, М.—Л., 1952.
 Я. Г. Д о р ф м а н. Магнитные свойства и строение вещества. ГИТТЛ, М.—Л., 1955.
 В. К л е м м. Магнетохимия. Госхимиздат, М., 1939.
 П. С е л ь в у д. Магнетохимия. ИЛ, М., 1949.
 Н. С. А ку л о в. Ферромагнетизм. ОНТИ, М.—Л., 1939.
 С. В. В о н с о в с к и й и Я. С. Ш у р. Ферромагнетизм. ГИТТЛ, М.—Л., 1948.
 Я. С н о е к. Исследования в области новых магнитных материалов. ИЛ, М., 1949.
 Р. Б о з о р т. Ферромагнетизм. ИЛ, М., 1956.

К. П. Б е л о в. Упругие, тепловые и электрические явления в ферромагнетиках, изд. 2. ГИТЛ, М., 1957.

Антиферромагнетизм. Сборник под ред. С. В. Вонсовского. ИЛ, М., 1956.

Б. И. В е р к и н. ЖЭТФ, 32, 156, 1957 (Температурная зависимость магнитной восприимчивости элементов).

Б. И. В е р к и н, Б. Г. Л а з а р е в, Н. С. Р у д е н к о. ЖЭТФ, 20, 995, 1950 (Оscилляции магнитной восприимчивости металлов в магнитном поле).

В. Л. Г и н з б у р г. ЖЭТФ, 17, 833, 1947; С. В. В о н с о в с к и й. Изв. АН СССР, сер. физ., 11, 485, 1947; К. П. Б е л о в. ФММ, 3, 447, 1956. (Термодинамика ферромагнитного превращения).

E. I s i n g. ZS. f. Phys., 31, 253, 1925; Л. С. С т и льб а н с. ЖЭТФ, 9, 432, 1939 (Модель ферромагнетика с ближним взаимодействием).

F. N e w e l l, E. M o n t g o m. Rev. Mod. Phys., 25, 353, 1953; Ю. Б. Р у м е р. УФН, 53, 245, 1954 (Термодинамика плоской дипольной решетки).

Я. И. Ф р е н к е ль. ZS. f. Phys., 49, 81, 1928; W. H e i s e п в е г. ZS. f. Phys., 49, 619, 1928 (Квантовая теория самопроизвольной намагниченности).

С. В. В о н с о в с к и й, К. В. В л а с о в. ЖЭТФ, 25, 327, 1953 (Квантовая теория ферромагнетизма с учетом $s-d$ -обмена).

Е. И. К онд о р с к и й. ЖЭТФ, 7, 1117, 1937; ДАН СССР, 63, 507, 1948 (Теория ферромагнитного гистерезиса).

Я. Г. Д о р ф м а н, Я. И. Ф р е н к е ль. Nature, 126, 274, 1930 (Термодинамическая оценка величины домена).

Л. Д. Л а н д а у, Е. М. Л и ф ш и ц. Sow. Phys., 8, 153, 1935; Е. М. Л и ф ш и ц. ЖЭТФ, 15, 97, 1945 (Теория доменной структуры ферромагнетиков).

«Физика ферромагнитных областей». Сборник под ред. С. В. Вонсовского. ИЛ, М., 1951.

F. B i t t e r. Phys. Rev., 38, 1903, 1931; 41, 507, 1932; Н. С. А к у л о в; М. В. Д е х т я рь. Ann. d. Phys., 15, 750, 1932 (Обнаружение ферромагнитных доменов по порошковым фигурам).

Г. В. С п и в а к. ДАН СССР, 105, 965, 1956 (Изучение доменной структуры ферромагнетика с помощью электронного зеркала).

И. Е. Д з е л о ш и н с к и й. ЖЭТФ, 32, 1547, 1957 (Термодинамическая теория слабого ферромагнетизма антиферромагнетиков).

А. С. Б о р о в и к - Р о м а н о в, Н. М. К р е й н е с. ЖЭТФ, 35, 1053, 1958; Н. М. К р е й н е с. ЖЭТФ, 35, 1391, 1958; А. С. Б о р о в и к - Р о м а н о в. ЖЭТФ, 36, 75, 1959 (Слабый ферромагнетизм карбонатов и сульфатов металлов).

Атомная и магнитная структура магнетиков

Р. П. О з е р о в. УФН, 45, 481, 1951; 47, 445, 1952 (Структурная нейтронография).

Д. Б э к о н. Дифракция нейtronов. ИЛ, М., 1957.

Элементы

C. S h u l l, M. W i l k i n s o n. Rev. Mod. Phys., 25, 100, 1953 (Нейтронография переходных металлов).

M. W i l k i n s o n, C. S h u l l. Phys. Rev., 103, 516, 1954 (Парамагнетизм γ -и δ -Fe по рассеянию нейтронов под малыми углами).

H. G e r s c h, C. S h u l l, M. W i l k i n s o n. Phys. Rev., 103, 525, 1956 (Рассеяние нейтронов под малыми углами вблизи точки Кюри).

E. O. W o l l a n. Phys. Rev., 110, 1205, 1958 (Конфигурация d -подгруппы и магнитный обмен для ионов группы железа).

C. S h u l l, M. W i l k i n s o n. Phys. Rev., 97, 304, 1955 (Магнитная структура сплавов переходных металлов).

W. K l e i n e r. Phys. Rev., 97, 411, 1955; H. P a l e v s k y, R. E i s b e r g. Phys. Rev., 98, 492, 1955 (Магнитное рассеяние медленных нейтронов ($\lambda = 2,5-10 \text{ \AA}$) газообразным O_2).

W. K o e h l e r, E. W o l l a n. Phys. Rev., 97, 1177, 1955 (Магнитная структура эрбия).

Бинарные соединения

- С. Greenwald. Acta Cryst., 6, 396, 1953 (Рентгеноанализ антиферромагнитного превращения CoO и MnTe).
- Б. Willi s. Acta Cryst., 6, 425, 1953 (Рентгеноанализ антиферромагнетика CrSb).
- R. Erikson. Phys. Rev., 90, 779, 1953 (Магнитная структура CoFe_2).
- B. Roberts. Phys. Rev., 104, 607, 1956; R. Heikes, B. Roberts. Proc. Phys. Soc., B70, 711, 1957 (Магнитная структура MnBi).
- M. Wilkinson, C. Shull. Bull. Amer. Phys. Soc., 30, 27, 1955; Phys. Rev., 99, 627, 1955 (Ферромагнитный переход в UH_3 при 175°K).
- L. Corliss, N. Elliot, J. Hastings. Phys. Rev., 104, 924, 1956 (Магнитная структура полиморфных модификаций MnS).
- M. Wilkinson, N. Gingrich, C. Shull. J. Phys. Chem. Solids, 2, 289, 1957 (Магнитная структура Mn_2Sb).
- E. Wollan. Phys. Rev., 110, 638, 1958 (Магнитная структура MnBr_2).
- A. Hergin, P. Meriel. Comptes Rendus, 245, 650, 1957 (Антиферромагнетизм FeCl_2 при 4°K).
- Б. Г. Ляшенко, Д. Ф. Литвин, И. М. Пузей, Ю. Г. Абов. Кристаллография, 2, 64, 1957 (Нейтронография сплавов пермаллоидного класса).
- В. Н. Быков, С. И. Виноградов. Кристаллография, 3, 304, 1958 (Нейтронографическое исследование аустенита).
- W. Koehler, E. Wollan. Phys. Rev., 95, 280, 1954 (L) (Антиферромагнетизм V_3Si , Gr_3Si , Mo_3Si).
- W. Koehler, E. Wollan. Phys. Rev., 92, 1380, 1953 (Парамагнитное рассеяние нейтронов окислами редкоземельных элементов).
- L. Corliss, J. Hastings, J. Goldmann. Phys. Rev., 93, 893, 1954 (Изменение анизотропии в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).
- A. McReynolds, T. Riste. Phys. Rev., 95, 1161, 1954 (Магнитная структура Fe_3O_4).
- W. Roth. Phys. Rev., 110, 1333, 1958 (Магнитная структура MnO , FeO , CoO , NiO при 4°K).
- G. Bacon, J. Duppig, J. Smith, R. Street. Proc. Roy. Soc. A241, 223, 1957 (Антиферромагнетизм сплавов $\text{Mg}-\text{Cu}$).

Двойные окислы металлов

а) типа перовскита

- W. Koehler, E. Wollan. Phys. Rev., 100, 545, 1955 (Система $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$).
- W. Koehler, E. Wollan. J. Phys. Chem. Solids, 2, 100, 1957 (Соединения LaMO_3 ; M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni).

б) типа шпинели

- G. Bacon, F. Roberts. Acta Cryst., 6, 57, 1953 (MgFe_2O_4 и MgFeAlO_4).
- V. Wilson, J. Kasper. Phys. Rev., 95, 1408, 1954 ($\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$).
- B. Brockhouse, L. Corliss, J. Hastings. Phys. Rev., 98, 1721, 1955 (ZnFe_2O_4).
- E. Prince. Phys. Rev., 102, 674, 1956 ($\text{Co}_{0.85}\text{Fe}_{2.15}\text{O}_4$).
- J. Hastings, L. Corliss. Phys., 102, 1460, 1956; 104, 328, 1956 (ZnFe_2O_4 и MnFe_2O_4).
- E. Prince, R. Treuting. Acta Cryst., 9, 1025, 1956 (Тетрагональная атомная структура CuFe_2O_4).
- W. Hamilton. Phys. Rev., 110, 1050, 1958 (Фазовый переход в магнетите при 119°K).
- J. Goudenough, A. Loeb. Phys. Rev., 98, 391, 1955 (Теория упорядочения катионов, тетрагональной деформации и магнитного обмена в шпинелях с учетом ковалентной связи).

в) типа граната

- F. Berthaut, F. Forrat, A. Hergin, P. Meriel. Comptes Rendus, 243, 898, 1956 ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$).

К ГЛАВЕ XI

В. И. Архаров. Кристаллография закалки стали. Металлургиздат, Свердловск — Москва, 1951.

Г. В. Курдюмов. К теории мартенситных превращений. «Проблемы металловедения и физики металлов», сб. З. Металлургиздат, М., 1952.

Б. Т. Гейликман. Статистическая теория фазовых превращений. ГИТТЛ, М., 1954.

Е. Боск. Phys. Rev., 100, 1619, 1955; А. П. Комар, В. Н. Шредер и к. ФММ, 5, 452, 1957 (Исследование аллотропических превращений в титане и цирконии с помощью электронного проектора).

С. Ваггет. Acta Cryst., 9, 671, 1956; D. Маггіп. Phys. Rev. Letters, 1, 4, 447, 1958 (Мартенситные превращения в литии и натрии).

О. Кнаке, И. Н. Странский. УФН, 68, 261, 1959 (Механизм испарения и конденсации).

К ГЛАВЕ XII

В. С. Горский. ZS. f. Phys., 50, 60, 1928 (Теория упорядочения).

Л. Д. Ландау. ЖЭТФ, 7, 19, 1939 (Теория фазовых переходов с учетом симметрии).

К ГЛАВЕ XIII

А. В. Шубников. Как растут кристаллы. Изд-во АН СССР, М.—Л., 1935.

В. Д. Кузнецов. Кристаллы и кристаллизация. ГИТТЛ, М., 1953

Г. Бакли. Рост кристаллов. ИЛ, М., 1954.

M. Volmer, J. Estergaard. ZS. f. Phys., 7, 13, 1921; 9, 193, 1922; J. Estergaard. ZS. f. Phys. Chem., 106, 423, 1923; П. И. Лукирский. ДАН СССР, 46, № 7, 1945 (Поверхностная диффузия при отжиге кристаллов).

А. Варма. Рост кристаллов и дислокации. ИЛ, М., 1958.

D. Tsigopoulos, R. E. Sesh. J. Appl. Phys., 21, 84, 1950 (Переохлаждение малых капель металлов на 100—300°).

S. V. Веггер. Acta Chem. Scand., 7, 611, 1953 (Медленность кристаллизации расплава B_2O_3 и структура его кристаллов).

Б. Н. Александров, Б. И. Веркин, И. М. Лифшиц, Г. И. Степанова. ФММ, 2, 105, 1956; 6, 167, 1958 (Механизм очистки металлов методом зонной перекристаллизации).

К ГЛАВЕ XIV

К § 1

В. В. Тарасов. ДАН СССР, 46, 22, 1945; 58, 577, 1947; 107, 719, 1955 (Теплоемкость слоистых и цепочечных структур).

И. М. Лифшиц. ЖЭТФ, 22, 475, 1952; Е. С. Йцкевич, В. М. Канторович. ЖЭТФ, 32, 175, 1957 (Отклонение от закона T^3 в слоистых структурах).

K. Taue, R. Weiss. Phys. Chem. of Solids, 2, 232, 1957 (Теплоемкость а-марганца и антиферромагнитное превращение).

К § 2

K. Lonsdale. Acta Cryst., 1, 142, 1948 (Амплитуды колебаний атомов в кубических кристаллах).

R. Candlin. Acta Cryst., 9, 545, 1956 (Анизотропия колебаний атомов в кристалле).

D. Crichton. Acta Cryst., 9, 915, 1005, 1956 (Анизотропия и температурная зависимость амплитуд тепловых колебаний в молекулярных кристаллах).

K § 3

И. М. Лифшиц. ЖЭТФ, 12, 117, 1942; 17, 1017, 1947; Усп. мат. наук, 7, 170, 1952; И. М. Лифшиц, Г. И. Степанова. ЖЭТФ, 30, 938, 1956; F. Dyson. Phys. Rev., 92, 1331, 1953 (Локальные колебания при рассеянии упругих волн на отдельных дефектах решетки).

И. М. Лифшиц. ЖЭТФ, 18, 293, 1948; G. Koster, J. Slater. Phys. Rev., 95, 1167, 1954; G. Slack. Phys. Rev., 105, 829, 1957 (Влияние изотопного состава на теплопроводность).

T. Geballe, G. Hull. Phys. Rev., 110, 773, 1958 (Изотопное и другие типы теплового сопротивления Ge).

Р. Ченцов. УФН, 66, 347, 1958 (Обнаружение с помощью нейтронов оптической ветви колебаний в кристаллах).

C. Eisenhauser, J. Pelah, D. Hughes, H. Palevsky. Phys. Rev., 109, 1046, 1958 (Нейтронографическое определение спектра колебаний ванадия).

B. N. Brockhouse, A. T. Stewart. Rev. Mod. Phys., 30, 236, 1958 (Исследование нормальных колебаний кристаллов по рассеянию нейтронов).

H. Cole, E. Kipke. Phys. Rev. Letters, 1, 360, 1958 (Спектр колебаний решетки Si и Ge).

B. N. Brockhouse, R. K. Engage. Phys. Rev., 111, 747, 1959 (Нормальные колебания Ge по нейтронной спектрометрии)

K § 4

P. Debeye. Vorträge über die Kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität, pp. 19—60, Teubner, Berlin, 1914 (Теория теплопроводности твердых тел).

R. Peierls. Ann. d. Phys., 3, 1055, 1929; Ann. Inst. Poincaré, 5, 177, 1935 (Теория теплопроводности кристаллов).

R. Вегман. Advances in Phys., 2, 103, 1953 (Теплопроводность неметаллов при низких температурах).

I. Obsep, H. Roseberg. Ibid., p. 28 (Теплопроводность металлов при низких температурах).

И. Померанчик. J. Phys. USSR, 4, 259, 357, 1941; 6, 237, 1942 (Теплопроводность кристаллов; роль изотопного состава).

J. Eileg. Naturwiss, 39, 568, 1952 (Теплопроводность графита при высоких температурах).

G. Slack. Phys. Rev., 105, 832, 1957 (Теплопроводность KCl, содержащего Ca и вакантные узлы).

A. Smith. Phys. Rev., 95, 1095, 1954 (Теплопроводность графита при низких температурах).

R. Вегман, D. Donald. Proc. Roy. Soc., 209, 368, 1951; 211, 122, 1952 (Теплопроводность натрия и меди при низких температурах).

K. Mendelson, H. Roseberg. Proc. Phys. Soc., 64, 1067, 1952 (Влияние магнитного поля на теплопроводность кадмия).

G. Slack, R. Newmann. Phys. Rev. Letters, 1, 359, 1958 (Теплопроводность NiO и MnO).

K § 5

А. В. Шубников. Кристаллография, 1, 95, 1956 (Тепловая деформация кристаллов).

А. Яуй. Proc. Roy. Soc., A142, 237, 1933 (Термическое расширение α - и β -кварца).

I. Nelson, D. Riley. Proc. Phys. Soc. London, 57, 477, 1945 (Термическое расширение графита).

R. Pease. Acta Cryst., 5, 359, 1952 (Термическое расширение нитрида бора).

M. Straumans. ZS. Krist., 99, 1944 (Термическое расширение селена и теллура).

L. Hawes, G. Cheeseman. Acta Cryst., 12, 477, 1959 (Термическое расширение твердого хлора — интерпретация основана на неправильной тетрагональной ячейке).

B. Вегстейн, J. Smith. Acta Cryst., 12, 419, 1959 (Термическое расширение кубических модификаций кальция).

К ГЛАВЕ XV

- В. З. Бугаков. Диффузия в металлах и сплавах. ГИТЛ, М.—Л., 1949.
Р. Беррер. Диффузия в твердых телах. ИЛ, М., 1948.
«Успехи физики металлов». Сб. статей. Металлургиздат. М., 1956, стр. 224 (А. Д. Ле Клер. Диффузия в металлах).
Б. Зайт. Диффузия в металлах. ИЛ, М., 1958.
W. Jost. Diffusion in Solids, Liquids and Gases. N. Y., 1952.

Ваканции в структуре кристаллов

R. Jongenberger. Phys. Rev., 106, 66, 1957 (Энергия образования вакансий в Cu и Au из аномалии теплового расширения вблизи точки плавления).

C. Meeschaert, R. Eggleston. Acta Metallurgica, 2, 680, 1954 (Аномальное возрастание электросопротивления Cu и Au выше 500°C из-за вакансий).

Б. Г. Лазарев, О. Н. Овчаренко, И. Р. Хведчук. ФММ, 7, 154, 1959 (Энергия образования вакансий в Au по дилатометрическим измерениям).

H. Huntingdon, F. Seitz. Phys. Rev., 61, 315, 325, 1942; A. Le Claiere. Acta Metallurgica, 1, 438, 1953; F. Fumi. Phil. Mag., 46, 1007, 1955 (Расчет энергии образования вакансий в Cu и Au).

Б. Г. Лазарев и О. Н. Овчаренко. ДАН СССР, 100, 815, 1954; J. Kauffman, J. Koehler. Phys. Rev., 97, 555, 1955; J. Wagner, C. Klabunde, J. Koehler. Phys. Rev., 102, 1182, 1956; 107, 1493, 1957 (Энергия образования вакансии в Au из опытов с закалкой по $\Delta\phi/\rho$).

W. Desorbo. Phys. Rev. Letters, 1, 238, 1958 (Энергия, выделяемая при отжиге Au с закаленными вакансиями).

O. Theimer. Phys. Rev., 112, 1857, 1958 (Энтропия вакансий в ионных кристаллах).

К ГЛАВЕ XVI

К § 1

М. Корнфельд. Упругость и прочность жидкостей. ГИТЛ, М.—Л., 1951.

Д. Б. Гогоберидзе. Твердость и методы ее измерения. Машгиз, М.—Л., 1952.

К § 2

G. Rama Chandran, W. Wooster. Acta Cryst., 4, 431, 1951 (Измерение упругих постоянных кристаллов по диффузному рассеянию рентгеновских лучей).

C. West, A. Makas. J. Chem. Phys., 16, 427, 1948 (Механические и физические свойства TiCl₃).

K. Jengag. Nature, 176, 1119, 1955 (Дисперсия фотоупругости в кубических кристаллах).

Р. И. Гарбер и А. И. Ковалев. Зав. лаб., 24, 477, 1958 (Температурная зависимость модулей упругости железа).

J. Neighbours, G. Alers. Phys. Rev., 111, 707, 1958 (Упругие постоянные Ag, Au, 4—300°K).

W. Daniels, C. Smith. Phys. Rev., 111, 713, 1958 (Изменение модуля упругости Cu, Ag, Au с давлением до 10 000 бар).

Общая теория упругости кристаллов

J. Laval. C. R. Acad. Sci. Paris, 232, 1947, 1951.

C. Raman, K. Viswanathan. Proc. Ind. Acad. Sci., 42, 1, 51, 1955; C. Raman, D. Krishnamurti. Ibid., 42, 111, 1955 (Обобщенная теория упругости кристаллов).

Y. Le Cogge. Bull. Soc. franc. Miner. Crist., 77, 1363, 1954; 78, 33, 1955 (Обобщенная теория упругости и пьезоэлектричества кристаллов и ее экспериментальная проверка).

В. Г. Зубов и М. М. Фирсова. Кристаллография, 1, 546, 1956 (Измерение упругих постоянных кварца и подтверждение теории Лаваля).

N. Joe I, W. Wooster. Acta Cryst., 11, 575, 1958; 13, 516, 1960 (То же, для фосфата аммония).

К § 3

Н. В. Белов, М. В. Классен-Неклюдова. ЖТФ, 18, 265, 1948 (О характере разрушения кристаллов).

Д. Б. Гогоберидзе. Некоторые объемные дефекты кристаллов. Изд-во ЛГУ, 1951.

В. И. Саррак. УФН, 67, 339, 1959 (Хрупкое разрушение металлов).

К § 4

Е. Шмидт и В. Боас. Пластичность кристаллов. ГОНТИ, М.—Л., 1938.

G. Taulog. Proc. Roy. Soc., 45, 362, 1934 (Дислокации и теория кривой упрочнения).

Я. И. Френкель и Т. А. Конторова. ЖЭТФ, 8, 89, 1340, 1938 (Динамика движения дислокаций).

В. Т. Рид. Дислокации в кристаллах. Металлургиздат, М., 1957.

J. Friedel. Les dislocations. Paris, 1956.

А. Х. Котрелл. Дислокации и пластическое течение в кристаллах. Металлургиздат, М., 1958.

В. И. Лихтман, Е. Д. Щукин. УФН, 66, 213, 1958 (Физико-химические явления при деформации металлов).

А. Г. Котрелл. УФН, 46, 179, 1952 (Теория дислокаций в кристаллах).

J. Mepteg. Proc. Roy. Soc., A236, 119, 1956 (Электронномикроскопическое обнаружение дислокаций в кристаллах фталоцианина).

H. Hashimoto, R. Ueda. Acta Cryst., 10, 143, 1957 (Электронномикроскопическое обнаружение дислокаций в кристалле сульфида меди по фигурам муара).

В. Л. Инденбом. Кристаллография, 2, 594, 1957 (Образование дислокаций при росте кристаллов).

G. Sjölags. J. Phys. Chem. Solids, 6, 300, 1958 (Прочность «усов» фторида лития).

P. И. Гарбер, В. С. Коган, Л. М. Поляков. ФММ, 4, 89, 1957 (Полигонизация кристаллов каменной соли).

Э. М. Надгорный, Ю. А. Осильян, М. Д. Перкас, В. М. Розенберг. УФН, 67, 625, 1959 (Нитевидные кристаллы с прочностью, близкой к теоретической).

К § 5

Д. Б. Гогоберидзе. Механическое двойникование. ГОНТИ Украины, Харьков, 1938.

Т. А. Конторова и Я. И. Френкель. ЖЭТФ, 8, 1349, 1938 (Дислокационная теория двойникования).

Действие излучения на твердое тело

Ф. С. Лаптева, Б. В. Эршлер. Атомная энергия, № 4, стр. 63, 1956 (Распыление металлов осколками деления).

И. М. Лифшиц. ДАН СССР, 109, 1109, 1956 (О температурных вспышках в среде, подверженной действию ядерного излучения).

И. М. Лифшиц, М. И. Каганов, Л. В. Танатаров. Атомная энергия, 6, 391, 1959 (Теория действия ядерного излучения в металлах).

R. Keessom, G. Seidel. Phys. Rev., 111, 422, 1958 (Сверхтекучесть гелия, образующегося в кремнии после нейтронной бомбардировки).

J. Loferski, P. Rarrarort. Phys. Rev., 111, 432, 1952 (Радиационный порог и нарушения в Si и Ge, определяемые по времени жизни носителей).

С. Т. Конобеевский. Атомная энергия, № 2, 63, 1956 (О природе радиационных нарушений в делящихся материалах).

А. И. Захаров. УФН, 57, 525, 1955 (Действие излучения на твердое тело).

Дж. Глен. УФН, 60, 445, 1956 (Радиационные эффекты в твердых телах).

Г. Н. Кинчин и Р. С. Пиз. УФН, 60, 590, 1956 (Смещения атомов в твердых телах под действием излучения).

В. И. Клименков, Ю. Н. Алексеенко. Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии. ОФМН, М., 1955, стр. 322 (Изменение свойств графита при облучении нейтронами).

Доклады советской делегации на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955). Исследования в области геологии, химии и металлургии. Изд-во АН СССР, М., 1955

а) Н. Ф. Правдюк. Металловедческая «горячая» лаборатория, стр. 165.

б) С. Т. Конобеевский, Н. Ф. Правдюк, В. И. Кутайцев. Влияние облучения на структуру и свойства делящихся материалов, стр. 263.

в) С. Т. Конобеевский, В. И. Кутайцев, Н. Ф. Правдюк. Влияние облучения на структуру и свойства конструкционных материалов, стр. 276.

Доклады иностранных ученых на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955). Металлургия ядерной энергетики и действие облучения на материалы. Металлургиздат, М., 1956.

W. Snyder, J. Neufeld. Phys. Rev., 97, 1636, 1955 (Разупорядочение структуры твердого тела при нейтронном облучении).

J. Sraer et al. Phys. Rev. Letters, 1, 281, 1958 (Плотность LiF после нейтронного облучения).

Г. С. Жданов, В. Г. Зубов, А. Т. Иванов, М. М. Фирсова. Кристаллография, 3, 720, 1958 (Влияние облучения на упругие свойства кварца).

В. Батенин, В. А. Ильина, В. К. Крицкая, Б. В. Шаров. ФММ, 7, 243, 1959 (Изменение блочной структуры металлов при нейтронном облучении).

Дж. Динси Дж. Винчард. Радиационные эффекты в твердых телах. Переход под ред. Г. С. Жданова. ИЛ, М., 1960.

ПРИЛОЖЕНИЕ III

ВОПРОСЫ ДЛЯ СЕМИНАРА

1. Почему существуют только три основных типа химической связи?
2. Почему трехатомные молекулы H_2O (треугольная), CO_3 (линейная симметрическая) и N_2O (линейная несимметричная) имеют различные конфигурации?
3. Почему молекула BF_3 имеет форму плоского равностороннего треугольника, а молекула NH_3 — форму пирамиды?
4. Почему одни одновалентные элементы (водород, галоиды) образуют двухатомный газ, а другие одновалентные элементы (щелочные металлы, медь, серебро, золото) — металлические кристаллы?
5. Почему кремний и германий имеют только одну кристаллическую модификацию типа алмаза, а их гомолог, углерод, — две модификации: алмаз и графит?
6. Какова причина столь резкого различия свойств обеих модификаций углерода?
7. В чем причина глубокого различия химии углерода и кремния? (Углерод, как известно, составляет основу органических соединений — «царство живой природы», кремний составляет основу силикатов — «царство минералов»).
8. Почему с возрастанием атомного номера температуры плавления кристаллов галоидов растут, а щелочных металлов уменьшаются?
9. Почему элементы 2-го периода Li , Be , B , C при нормальной температуре — твердые тела с возрастающими температурами плавления, а следующие за ними элементы N , O , F — газы?
10. Почему в 3-м периоде имеется отличие? (Фосфор и сера, гомологи азота и кислорода, — твердые тела, а хлор, гомолог фтора, — газ).
11. Каковы причины «аномалий» плотности воды и льда?
12. Почему в ряду гомологических соединений H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te вода обладает «аномально» высокими температурами кипения и кристаллизации (повышение указанных температур порядка 150 и 100°)?
13. Почему «тяжелый» лед плавится при более высокой температуре, чем «легкий»?
14. Почему размеры элементарных ячеек гидридов металлов несколько больше, чем дейтеридов металлов?
15. Почему в 4-м периоде температуры плавления металлов от калия до хрома вначале резко растут, а затем, начиная от железа, значительно уменьшаются?
16. В чем причина значительного различия температур плавления двух соседних элементов: золота ($1063^\circ C$) и ртути ($-39^\circ C$)?
17. Какое вещество остается жидким при абсолютном нуле температуры? Каков путь его кристаллизации?
18. Почему висмут при плавлении сжимается?
19. Почему кристалл графита при нагревании расширяется вдоль главной оси и сжимается в перпендикулярных направлениях, а кристалл теллура, наоборот, сжимается вдоль главной оси и расширяется в перпендикулярных направлениях?
20. Почему электрическое сопротивление меди в несколько раз меньше, чем у соседних элементов никеля и цинка?
21. Почему столь различны электрические свойства элементов гомологов: алмаз — изолятор, кремний и германий — полупроводники, белое олово и свинец — металлы, обладающие сверхпроводимостью?
22. Почему в металлических сплавах примеси, вводимые в значительных количествах (порядка 10% и более), сравнительно мало меняют электротехнические свойства?

сопротивление, тогда как в полупроводниках 0,01% примеси может изменить сопротивление в 10^6 раз?

23. Почему кристалл каменной соли разрушается при нагрузке около $1 \text{ кг}/\text{м}^2$, в то время как расчетное значение прочности для него $200 \text{ кг}/\text{м}^2$?

24. Возможно ли теоретически получение материала с прочностью $1 \text{ т}/\text{м}^2$?

25. Какова физическая природа высокой эластичности резины, допускающей упругие растяжения до 10 раз?

26. Возможно ли получить ферромагнитный сплав из неферромагнитных компонентов? Можно ли получить сверхпроводящее соединение из несверхпроводящих компонентов? По какому принципу образуются указанные соединения?

27. Какова природа высоких значений диэлектрической проницаемости у сегнетоэлектриков? (ϵ достигает значений порядка десятков тысяч).

Решения задач

К ГЛАВЕ II

1. Заполненная p -подгруппа обладает радиальной симметрией. В самом деле,

$$\psi_{np_x} = f_n(r) \sin \theta \cos \varphi; \quad \psi_{np_y} = f_n(r) \sin \theta \sin \varphi; \quad \psi_{np_z} = f_n(r) \cos \theta,$$

где $f_n(r)$ — радиальная часть волновой функции. Суммарная электронная плотность

$$\rho_{np}(r, \theta, \varphi) = \sum_i |\psi_{np_i}|^2 = f_n^2(r)$$

зависит только от r .

2. Таблица имела бы трапециевидную форму с последовательностью периодов 2, 8, 32, 50. Четыре первых периода были бы полностью заполнены. В пятом периоде были бы заполнены $5s$, $5p$, $5d$ и $5f$ -подгруппы. В 9 ячейках $5g$ -подгруппы у атомов элемента $Z = 100$ располагались бы 8 электронов. Суммарный спиновый момент этих атомов равен $S = 8M_B$, а суммарный орбитальный момент $L = 4M_B$. Результирующий момент $I = |S - L| = 4M_B$.

К ГЛАВЕ III

1. $E_1 = \frac{3}{4} I = 10,1 \text{ эв}$, где I — потенциал ионизации атома водорода.

2. а) $\frac{1}{2} mv^2 = E_1 = 2,6 \text{ эв} = 4,2 \cdot 10^{-12} \text{ эрг};$

$$m = Mm_H = 53,2 \cdot 10^{-24} \text{ г}; \quad v = \sqrt{\frac{2E_1}{m}} = 4 \text{ км/сек}; \quad \text{б) } T = \frac{2E_1}{3k} = 20000^\circ \text{ К}.$$

К ГЛАВЕ IV

1. Пусть A_1 и A_2 — два протона, находящиеся на расстоянии R друг от друга (рис. 1), B — электрон, двигающийся по круговой орбите радиуса r , расположенный так, что электрон находится на одинаковом расстоянии r_1 от обоих ядер. Сила кулоновского притяжения электрона к каждому из ядер — f , сила кулоновского отталкивания ядер — F

$$f = -\frac{e^2}{r_1^2} = -\frac{4e^2 \cos^2 \alpha}{R^2}; \quad F = \frac{e^2}{R^2}, \quad (1)$$

где r_1 и R связаны соотношением

$$\frac{1}{2}R = r_1 \cos \alpha. \quad (2)$$

Условие равновесия ядер имеет вид

$$F = f \cos \alpha. \quad (3)$$

Из (1) и (2) находим

$$R^3 = 2r_1^3; \text{ отсюда } R = r_1 \sqrt[3]{2} = 1,26r_1. \quad (4)$$

Из (2) и (4) получаем

$$\cos \alpha = \frac{R}{2r_1} = 2^{-2/3} = 0,63; \quad \alpha = 51^\circ. \quad (5)$$

Условие динамического равновесия электрона определяется равенством

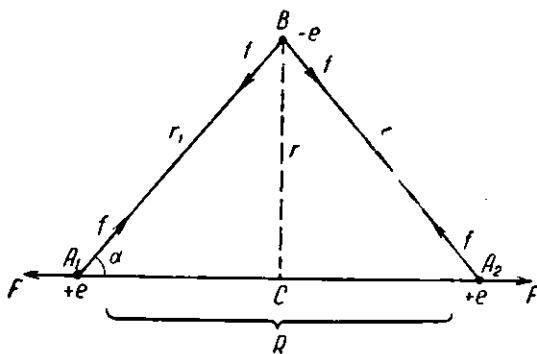


Рис. I

центростремительной силы кулоновскому притяжению

$$\frac{mv^2}{r} = 2f \sin \alpha. \quad (6)$$

Так как $r = r_1 \sin \alpha$, то из (6) имеем

$$mv^2 r = 2e^2 \sin^3 \alpha = 0,94e^2 \quad (7)$$

(для атома водорода аналогичное соотношение имеет вид $mv_H^2 r_H = e^2$). Введем боровское условие квантования

$$mvor = n \frac{\hbar}{2\pi}. \quad (8)$$

Деля (7) на (8), получим орбитальную скорость электрона

$$v = \frac{4\pi e^2 \sin^3 \alpha}{n\hbar} = v_H 2 \sin^2 \alpha = 0,94v_H. \quad (9)$$

Вводя (9) в (8), находим радиус молекулярной орбиты

$$r = \frac{n^2 \hbar^2}{8\pi^2 m e^2 \sin^3 \alpha} = \frac{r_H}{2 \sin^2 \alpha} = 1,06r_H. \quad (10)$$

Равновесное расстояние между ядрами

$$R = 2r \operatorname{ctg} \alpha = \frac{\operatorname{ctg} \alpha}{\sin^2 \alpha} r_H = 1,72r_H = 0,91 \text{ \AA}. \quad (11)$$

Кинетическая энергия электрона

$$K = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} mv_H^2 \cdot 4 \sin^2 \alpha = K_H 4 \sin^2 \alpha = 0,88K_H. \quad (12)$$

Потенциальная энергия молекулярного иона

$$U = -\frac{2e^2}{r_1} + \frac{e^2}{R} = -\frac{e^2}{2r_1} \frac{(4 \cos \alpha - 1)}{\cos \alpha} = -\frac{e^2 4 \sin^2 \alpha}{r_H} \cdot \frac{(\cos \alpha - \frac{1}{4})}{\sin^2 \alpha \cos \alpha}. \quad (13)$$

Тригонометрический множитель

$$\frac{\cos \alpha - \frac{1}{4}}{(1 - \cos^2 \alpha) \cos \alpha} = \frac{2^{-2/3} - 2^{-2}}{(1 - 2^{-4/3}) 2^{-2/3}} = 1.$$

Следовательно,

$$U = -\frac{e^2}{r_h} \cdot 4 \sin^2 \alpha = U_h \cdot 4 \sin^2 \alpha = 0,88 U_h \quad (14)$$

(отметим, что поскольку для атома водорода соблюдается теорема вириала * $K_h = -\frac{1}{2} U_h$, то эта теорема соблюдается и для молекулярного иона H_2^+ . Полная энергия иона H_2^+

$$E = \frac{1}{2} U = 0,88 E_h \quad (15)$$

по абсолютной величине меньше энергии атома водорода. Поэтому в боровском приближении ион H_2^+ неустойчив и должен распадаться на атом водорода и протон.

2. Полагаем, что оба электрона двигаются по одной и той же круговой орбите и диаметрально противоположны друг другу. Для параметров молекулы H_2 сохраняем обозначения предыдущей задачи. Условие равновесия ядер запишется так:

$$\frac{e^2}{R} = \frac{2e^2}{r_1^2} \cos \alpha = \frac{e^2}{r_1^2} \cdot \frac{R}{r_1}, \quad (1)$$

откуда

$$R = r_1 \text{ и } \alpha = 60^\circ; \quad (2)$$

следовательно, конфигурация молекулы соответствует правильному ромбу, вращающемуся около оси, проходящей через ядра. Условие равновесия электрона с учетом силы отталкивания электронов таково:

$$\frac{mv^2}{r} + \frac{e^2}{4r^2} = \frac{2e^2}{r_1^2} \sin \alpha. \quad (3)$$

Отсюда

$$mv^2 r = \frac{e^2}{4} (3^{3/2} - 1) = 1,05 e^2. \quad (4)$$

Используя боровское условие квантования (см. (8) предыдущей задачи), получим

$$v = \frac{2\pi e^2}{nh} \cdot \frac{(3^{3/2} - 1)}{4} = v_h \cdot \frac{3^{3/2} - 1}{4} = 1,05 v_h. \quad (5)$$

Радиус молекулярной орбиты из (8) предыдущей задачи и (5)

$$r = \frac{nh}{2\pi mv} = r_h \frac{4}{3^{3/2} - 1} = 0,95 r_h. \quad (6)$$

Межъядерное расстояние

$$R = \frac{2}{\sqrt[3]{3}} r = \frac{8}{3^{1/2} (3^{3/2} - 1)} r_h = 1,09 r_h = 0,58 \text{ \AA}. \quad (7)$$

Кинетическая энергия обоих электронов

$$K = mv^2 = \frac{e^2}{4r} (3^{3/2} - 1) = \frac{e^2}{r_h} \cdot \frac{(3^{3/2} - 1)^2}{16} = \frac{e^2}{r_h} \cdot 1,10. \quad (8)$$

* Как показывается в механике, если потенциальная энергия является степенной функцией расстояний между частицами $U = U(r^s)$, то она связана с кинетической энергией соотношением

$$s \bar{U} = 2\bar{T},$$

где знак черты означает усреднение. Указанное соотношение известно под названием теоремы вириала. Из теоремы вириала, в частности, следует, что если частицы взаимодействуют по закону

a) Кулона, то $s = -1$; $\bar{K} = -\frac{1}{2} \bar{U}$; $\bar{E} = \frac{1}{2} \bar{U}$,

b) Гука, то $s = 2$; $\bar{K} = \bar{U}$; $\bar{E} = 2\bar{U}$.

Потенциальная энергия молекулы

$$U = -\frac{4e^2}{r_1} + \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{2r} = \frac{e^2}{R} (3 - 3^{-1/2}) = -\frac{e^2}{8r_n} (3 - 3^{-1/2}) (3^2 - 3^{+1/2}).$$

Отсюда получаем

$$U = -\frac{2e^2 (3^{3/2} - 1)^2}{r_n \cdot 16}. \quad (9)$$

Сравнение (8) и (9) показывает, что $K = -\frac{1}{2} U$, что является следствием теоремы вириала. Полная энергия молекулы

$$E = \frac{1}{2} U = -\frac{e^2 (3^{3/2} - 1)^2}{r_n \cdot 16} = -\frac{e^2}{r_n} \cdot 1,10$$

по абсолютной величине на 10% больше суммарной энергии двух атомов водорода

$$2E_n = U_n = -\frac{e^2}{r_n}.$$

Поэтому молекула H_2 в боровском приближении устойчива. Энергия связи этой молекулы

$$\Delta E = E - 2E_n = 0,2I = 2,7 \text{ эв.}$$

Результаты расчета молекулы H_2 качественно согласуются с опытом, но количественно значительно отличаются ($\Delta E_{on} = 4,7 \text{ эв}; R_{on} = 0,74 \text{ \AA}$).

К ГЛАВЕ V

1. а) $Z = 2$; б) $Z = 4$.

$$2. q = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} = 0,91.$$

К ГЛАВЕ VI

$$1. \text{ а)} R = \frac{a}{\sqrt{2}}; \quad \text{б)} R = \frac{\sqrt{3}}{4} a.$$

2. $\rho = \frac{Z M m_n}{v_a}$, где Z — число формульных частиц, v_a — объем элементарной ячейки, M — молекулярный вес, m_n — масса атома водорода.

К ГЛАВЕ VII

$$1. \text{ а)} \gamma = \frac{1}{4} \left(\frac{a}{r} \right)^3 = \frac{\sqrt{2}}{2} = 0,71; \quad \text{б)} \gamma = \frac{1}{2} \left(\frac{a}{r} \right)^3 = \frac{4}{3\sqrt{3}} = 0,77;$$

$$\text{в)} \gamma = \frac{1}{8} \left(\frac{a}{r} \right)^3 = \frac{8}{3\sqrt{3}} = 1,54; \quad \text{г)} \gamma = \frac{1}{4} \left(\frac{a}{r} \right)^3 = 2.$$

$$2. \text{ Ряд } A = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{y_i}{r^i} \text{ быстро сходится, если суммирование вести не по}$$

координационным сферам, а по электрически нейтральным объемам кристалла (метод Евженя). Такие объемы содержат одинаковое число положительных и отрицательных зарядов. Наименьшим из них является элементарная ячейка. Следующим по величине будет куб с удвоенным ребром, содержащий 8 ячеек. В структуре $CsCl$ ионы располагаются в узлах кубической объемно-центрированной решетки. Координаты узлов $[|h\vec{k}|]$ этой решетки одновре-

менно либо четные, либо нечетные числа (условие несмешанности индексов). В четных узлах располагаются ионы одного знака, в нечетных узлах — ионы другого знака. Расстояния этих узлов до начального узла определяются соотношением $r_i^3 = \sum_{i=1}^3 h_i^2$. Число узлов v_i , находящихся на одинаковом расстоянии от начала, равно множителю повторяемости p , определяемому числом эквивалентных по соображениям симметрии узлов.

Координатные числа, отнесенные к электрически нейтральному объему v_i , равны v_i для узлов, лежащих внутри объема. Для узлов, лежащих на гранях, ребрах или в вершинах объема, они соответственно в 2, 4 и 8 раз меньше. Эти числа удовлетворяют соотношению $1 + \sum v_i' = 2n^3$, где $n = 1, 2, \dots$ длина ребра, вырезаемого в структуре CsCl.

Ниже приведены значения v_i' для куба с ребром $2a$ (ионы с координатами $[1311]$) лежат за пределами этого куба).

$h_i k_i l_i$	111	200	220	311	222
$r_i^3 = \sum h_i^2$	3	4	8	11	12
$v_i' = p_i$	— 8	6	12	— 24	8
v_i	— 8	3	3	0	1

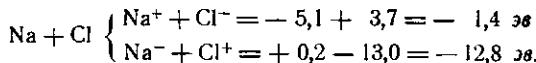
Если при вычислении постоянной Маделунга ограничиться первым объемом, для которого $n = 1$, то соответствующий ряд состоит из одного члена

$$A_{\text{CsCl}} = -\frac{1/8 \cdot 8}{V\sqrt{3}} = -0,58 \text{ Для объема с } n = 2 \text{ получим}$$

$$A_{\text{CsCl}} = -\frac{8}{V\sqrt{3}} + \frac{3}{V\sqrt{4}} + \frac{3}{V\sqrt{8}} + \frac{1}{V\sqrt{12}} = -1,77,$$

что уже достаточно близко к истинному значению.

3. Энергия образования ионов из атомов определяется алгебраической суммой потенциала ионизации и энергии сродства



Энергия кулоновского взаимодействия ионов при сближении их на расстояние 2,5 Å, найденное в молекуле NaCl спектроскопически, в обоих случаях одинакова

$$U = eV = e \frac{e}{r} = e \frac{4,8 \cdot 10^{-10}}{2,5 \cdot 10^{-8}} \text{ CGSE} = e \cdot 1,9 \cdot 10^{-6} \text{ CGSE} = 5,7 \text{ эВ.}$$

Эта энергия превышает работу образования ионов в первом случае и значительно меньше ее во втором случае. Ионная молекула неустойчива по отношению к распаду на нейтральные атомы. Энергия диссоциации ионной молекулы Na^+Cl^- на нейтральные атомы равна 4,6 эВ.

К Г Л А В Е IX

1. Для вычисления коэффициента квазиупругой силы примем, что электрическое поле направлено перпендикулярно к плоскости орбиты. В результате действия поля плоскость орбиты сместится относительно ядра на величину \bar{x} и расстояние электрона от ядра увеличится до $r = \sqrt{a_0^2 + \bar{x}^2}$. Возвращающая сила f равна проекции кулоновской силы на направление поля

$$f = F \cos \alpha = \frac{e^2}{r^2} \cdot \frac{x}{r} = \frac{e^2}{r^2} \bar{x},$$

откуда

$$k = \frac{e^2}{r^2} = \frac{e^2}{\sqrt{a_0^2 + \bar{x}^2}}.$$

Так как в обычных полях деформация атома водорода $\bar{x} \ll a_h$, то с достаточной точностью $k \approx \frac{e^2}{a_h^3}$. Вводя это в значение a в (IX, 6), получим

$$a_h \approx a_0^3 = 0,15 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3.$$

2. Уравнение движения связанныго электрона $m\ddot{x} + \omega_i^2 x = eE_0 e^{-i\omega t}$. Решение этого уравнения

$$x = \frac{eE_0 \cos \omega t}{m(\omega_i^2 - \omega^2)}.$$

Переменный дипольный момент, связанный с вынужденными колебаниями i -го электрона,

$$p_i = ex = \frac{e^2}{m} \cdot \frac{1}{(\omega_i^2 - \omega^2)} \cdot E_0 \cos \omega t.$$

Отсюда доля поляризуемости этого электрона

$$\alpha_i = \frac{p_i}{E_0 \cos \omega t} = \frac{e^2}{m} \cdot \frac{1}{(\omega_i^2 - \omega^2)}.$$

3. Плотность поверхностного заряда $\sigma = P \cos \theta$; площадь кольцевого пояса $dS = 2\pi r^2 \sin \theta d\theta$. Из соображений симметрии результирующее поле должно быть параллельно вектору поляризации, поэтому берем сумму компонентов элементарных деполяризующих полей вдоль P . В таком случае

$$E_L = \int_0^{\pi} \frac{P}{r^2} \cos^2 \theta 2\pi r^2 \sin \theta d\theta = \frac{4}{3} \pi P.$$

4. Направление поляризации выбираем за ось Z . Найдем z -компоненты полей элементарных диполей в какой-либо точке системы, выбранной за начало координат. Положение j -го диполя определяется радиусом-вектором r_j , образующим угол φ_j с осью Z . Потенциал диполя

$$\sigma_j = e \left(\frac{1}{r_j} - \frac{1}{r_j'} \right) = \frac{e(r_j' - r_j)}{r_j r_j'} \approx \frac{e r_j \cos \varphi_j}{r_j^2} = p_j \frac{\cos \varphi_j}{r_j^2}.$$

Радиальный и тангенциальный компоненты поля соответственно равны

$$E'_j = -\frac{\partial \sigma_j}{\partial r_j} = \frac{2p_j \cos \varphi_j}{r_j^3}; \quad E'_j = -\frac{\partial \sigma_j}{\partial \varphi_j} = -\frac{1}{r_j} \frac{\partial \sigma_j}{\partial \varphi_j} = \frac{p_j \sin \varphi_j}{r_j^3},$$

z — компонент поля

$$E'_j = E'_j \cos \varphi_j - E'_j \sin \varphi_j = \frac{p_j}{r_j^2} (2 \cos^2 \varphi_j - \sin^2 \varphi_j) = \frac{p_j}{r_j^2} (3 \cos^2 \varphi_j - 1).$$

Результирующее поле системы диполей

$$E_z = \sum_j \frac{p_j}{r_j^2} (3 \cos^2 \varphi_j - 1) = \sum_j \frac{3(p_j r_j)^2 - p_j^2 r_j^2}{p_j r_j^3}. \quad (1)$$

Из соображений симметрии и однородности $E_x = E_y = 0$.

5. Точки кубического комплекса получаются отражениями в плоскостях симметрии и поворотами около осей симметрии куба. Для нахождения координат точек комплекса $\langle mpr \rangle$ из координат произвольно взятой исходной точки $\langle [mpr] \rangle$ осуществляют все возможные перестановки индексов и изменение их знаков. Перестановка и изменение знаков первых двух индексов дают координаты 8 точек

$$\begin{aligned} & mpr, \bar{m}pr, \bar{m}\bar{p}r, \bar{m}\bar{p}\bar{r} \\ & nmp, \bar{n}mp, \bar{n}\bar{m}p, \bar{n}\bar{m}\bar{p} \end{aligned} \quad \} \quad (1)$$

Двойная циклическая перестановка индексов увеличивает число точек до 24. Изменение всех знаков исчерпывает возможные комбинации и пока-

зывает, что общий кубический комплекс имеет кратность 48. Все точки комплекса имеют $p_i = \text{const}$ и лежат на одной координационной сфере $r_i^2 = m^2 + n^2 + p^2 = \text{const}$.

Возьмем произвольную прямую с индексами $[hkl]$ и прямую $[mnp]$, проходящую через точку $[[mnp]]$ комплекса. Косинус угла между этими прямыми определяется формулой

$$\cos \varphi_{mnp} = \frac{hm + kn + lp}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \sqrt{m^2 + n^2 + p^2}} \quad (2)$$

Значения числителя в (2), соответствующие координатам точек (1), таковы:

$$\begin{aligned} hm + kn + lp, & - hm + kn + lp, & hm - kn + lp, & - hm - kn + lp \\ hn + km + lp, & hn - km + lp, & - hn + km + lp, & - hn - km + lp \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \quad (3)$$

Сумма квадратов этих чисел показана в первой строчке

$$\begin{aligned} mnp & 4(h^2m^2 + k^2n^2 + h^2n^2 + k^2m^2 + 2l^2p^2) \\ pmn & 4(h^2n^2 + k^2p^2 + h^2p^2 + k^2n^2 + 2l^2m^2) \\ pmn & 4(l^2p^2 + k^2m^2 + h^2m^2 + k^2p^2 + 2l^2n^2) \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \quad (4)$$

Последние две строчки получены циклической перестановкой координат точек. Сумма всех членов (4) дает

$$8(h^2m^2 + h^2n^2 + h^2p^2 + k^2m^2 + k^2n^2 + k^2p^2 + l^2m^2 + l^2n^2 + l^2p^2). \quad (5)$$

Выражение в скобках равно квадрату знаменателя в (2). Таким образом

$$\sum_{i=1}^{24} \cos^2 \varphi_{mnp} = 8.$$

Отсюда для кубического комплекса, независимо от направления ориентации диполей,

$$(\cos^2 \varphi_{mnp})_{cp} = \frac{1}{3}. \quad (6)$$

В кубических кристаллах для точек, симметрия которых отвечает кубической, все координационные сферы удовлетворяют кубической симметрии и для них справедливо соотношение (6). Следовательно, оно справедливо и для любой совокупности кубических комплексов. Для соответствующих точек кубического кристалла в целом $(\cos^2 \varphi_i)_{cp} = \frac{1}{3}$. Из (1) решения задачи $4E_z = 0$.

6. В электростатических единицах приложенная разность потенциалов будет $V_1 = V = \frac{1000}{300} = 3,33 \text{ CGSE}$. Из тензора пьезоэлектричества для кварца имеем

$$\begin{aligned} r_{11} = d_{11}V & = 6,8 \cdot 3,33 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 22,6 \text{ \AA}; \quad r_{22} = -r_{11} = -22,6 \text{ \AA}; \\ r_{33} = d_{14} \cdot V & = -1,8 \cdot 3,33 \cdot 10^{-8} = 0,013''. \end{aligned}$$

7. В точечной группе 2 имеется поворотная ось симметрии 2-го порядка, направление которой примем за ось X_3 . Поворот кристалла около оси X_3 на 180° описывается следующей схемой косинусов углов между осями координат в исходном и конечном положении:

	x_1^1	x_2^1	x_3^1
x_1	-1	0	0
x_2	0	-1	0
x_3	0	0	1

Компоненты тензора до и после поворота должны совпадать $d'_{ikl} = d_{ikl}$. Рассмотрим, не обращается ли в нуль компонент d_{111} . Из соображений

симметрии $d'_{111} = d_{111}$. Применим формулы преобразования компонентов тензора $d'_{ikl} = c_{mi} c_{nk} c_{ol} d_{mno}$:

$$\begin{aligned} d'_{111} &= c_{11}c_{11}c_{11}d_{111} + c_{11}c_{21}c_{11}d_{121} + c_{11}c_{31}c_{11}d_{131} + \\ &+ c_{11}c_{11}c_{21}d_{112} + c_{11}c_{21}c_{21}d_{122} + c_{11}c_{31}c_{21}d_{132} + \\ &+ c_{11}c_{11}c_{31}d_{113} + c_{11}c_{21}c_{31}d_{123} + c_{11}c_{31}c_{31}d_{133} + \\ &+ c_{21}c_{11}c_{11}d_{211} + c_{21}c_{21}c_{11}d_{221} + c_{21}c_{31}c_{11}d_{231} + \\ &+ c_{21}c_{11}c_{21}d_{212} + c_{21}c_{21}c_{21}d_{222} + c_{21}c_{31}c_{21}d_{232} + \\ &+ c_{21}c_{11}c_{31}d_{213} + c_{21}c_{21}c_{31}d_{223} + c_{21}c_{31}c_{31}d_{233} + \\ &+ c_{31}c_{11}c_{11}d_{311} + c_{31}c_{21}c_{11}d_{321} + c_{31}c_{31}c_{11}d_{331} + \\ &+ c_{31}c_{11}c_{21}d_{312} + c_{31}c_{21}c_{21}d_{322} + c_{31}c_{31}c_{21}d_{332} + \\ &+ c_{31}c_{11}c_{31}d_{313} + c_{31}c_{21}c_{31}d_{323} + c_{31}c_{31}c_{31}d_{333}. \end{aligned}$$

Из схемы косинусов следует $c_{11} = c_{22} = -c_{33} = -1$; $c_{12} = c_{21} = c_{31} = c_{23} = c_{32} = c_{13} = c_{12} = 0$. Подставляя значение косинусов в формулу преобразования, получим $d'_{111} = -d_{111}$. Это соотношение вместе с написанным выше показывает, что $d'_{111} = d'_{111} = 0$. Из формул преобразования аналогичным путем найдем, что для кристаллов с симметрией 2 ряд других компонентов тензора обращается в нуль и тензор пьезоэлектричества принимает вид

	t_{11}	t_{22}	t_{33}	t_{23}	t_{31}	t_{12}
p_x	0	0	0	d_{14}	d_{15}	0
p_y	0	0	0	d_{24}	d_{25}	0
p_z	d_{31}	d_{42}	d_{53}	0	0	d_{36}

К ГЛАВЕ XI

1. Из (XI, 6) при $c = 1$.

$$u_{AA} = \frac{2L}{zN} = \frac{2 \cdot 81,2}{12} \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} = 13,5 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} = \frac{13,5}{23,4} \approx 0,6 \text{ эв}$$

2. Температуру T_m максимума растворимости определяем из (XI, 11) при $c = 0,5$. Логарифмирование (XI, 11) дает $\ln \frac{1-c}{c} = p(1-2c)$, где $p = \frac{zU_{\text{см}}}{kT}$.

Из уравнения

$$p = \left(\ln \frac{1-c}{c} \right)_{c=\frac{1}{2}} = \frac{0}{0} = -\frac{c}{1-c} \cdot \frac{1}{c^2} = \left[\frac{1}{2c(1-c)} \right]_{c=\frac{1}{2}} = 2.$$

Следовательно,

$$T_m = \frac{2zU}{k}; U_{\text{см}} = \frac{kT_m}{2z} = \frac{RT_m}{24} = \frac{1100}{12} \frac{\text{кал}}{\text{моль}} \approx 0,1 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} \approx 0,004 \text{ эв}.$$

Энергия смешения, равная разности энергий разнородных и однородных связей, значительно меньше энергии самих связей и составляет менее 1% энергий связей.

К ГЛАВЕ XII

1. а) Преобразуем псевдокубическую ячейку AuCu к вдвое меньшей тетрагональной объемноцентрированной ячейке ($a_t \sqrt{2} = a_c$, $c_t = a_c$, где a_c — длина ребра исходной ячейки). Обозначим узлы в центрах ячеек α , в вершинах ячеек β . При упорядочении координационное число $z = 12$ разбивается на две подгруппы 8 + 4

$$\begin{aligned} n_{AA} &= N_a p_a^A z_a^2 p_a^A \frac{1}{2} + N_b p_b^A z_b^2 p_b^A \frac{1}{2} + N_c p_c^A z_c^2 p_c^A = \\ &= \frac{1}{2} N p_4 p \frac{1}{2} + \frac{1}{2} N p_4 o \frac{1}{2} + \frac{1}{2} N p_8 o = N(1^2 + o^2 + 4po) = N(1 + 2po). \end{aligned}$$

$$n_{AB} = N_a p_a^A z_a^a p_a^B + N_\beta p_\beta^B z_\beta^B p_\beta^A + N_a p_a^A z_a^B p_\beta^B + N_a p_a^B z_a^B p_\beta^A = \\ = \frac{1}{2} N p_4 o + \frac{1}{2} N p_4 o + \frac{1}{2} N p_8 p + \frac{1}{2} N o 80 = 4N(p^z + o^2 - po) =$$

$$= 4N(1 - po),$$

где $p = p_a^A = p_\beta^B$; $o = p_a^B = p_\beta^A = 1 - p$. Вводя вместо p степень порядка s , получаем

$$n_{AA} = n_{BB} = \frac{1}{12} n(L - s^2); \quad n_{AB} = \frac{1}{6} n(3 + s^2).$$

$$6) \quad n_{AA} = N_a^A (8p_a^A \frac{1}{2} + 4p_\beta^A) = 3N p_a^A (p_a^A + p_\beta^A);$$

$$n_{BB} = N_\beta^B (8p_\beta^B \frac{1}{2} + 4p_a^B) = 3N p_\beta^B (p_a^B + p_\beta^B);$$

$$n_{AB} = N_a^A (8p_a^B + 4p_\beta^B) + N_\beta^B 4p_\beta^A = 3N [p_a^A (2p_a^B + p_\beta^B) + p_\beta^B p_\beta^A].$$

Вероятности выражаются через степень порядка при $c_A = \frac{3}{4}$ так:

$$p_a^A = \frac{1}{4}(3 + s); \quad p_a^B = \frac{1}{4}(1 - s); \quad p_\beta^B = \frac{1}{4}(1 + 3s); \quad p_\beta^A = \frac{3}{4}(1 - s).$$

Следовательно,

$$n_{AA} = \frac{1}{16} n(9 - s^2); \quad n_{BB} = \frac{1}{16} n(1 - s^2); \quad n_{AB} = \frac{1}{8} n(3 + s^2).$$

2. а) $c_A \leq \frac{1}{2}$. Все узлы β заняты атомами B , узлы α заняты: $c_A N$ — атомами A , $\left(\frac{1}{2} - c_A\right)N$ — атомами B .

$$n_{AB} = c_A N \cdot 8 + \left(\frac{1}{2} - c_A\right)N \cdot 4 \cdot 2c_A = \frac{2}{3} n c_A (3 - 2c_A).$$

б) 1) $c_A < \frac{1}{4}$. Атомами A заняты $c_A N$ узлов α $n_{AB} = c_A N \cdot 12 = 12nc_A$;

2) $c_A > \frac{1}{4}$. Часть узлов β , $\Delta N_A = c_A N - \frac{1}{4} N = \left(c_A - \frac{1}{4}\right) N$ занята атомами A . Концентрация атомов A в узлах β $\frac{\Delta N_A}{\frac{3}{4}N} = \frac{1}{3}(4c_A - 1)$; концентрация атомов B , $\frac{1 - c_A}{\frac{3}{4}N} = \frac{3}{4}(1 - c_A)$.

$$n_{AB} = \frac{1}{4} N \cdot 12 \cdot \frac{4}{3}(1 - c_A) + \frac{3}{4} N \cdot \frac{1}{3}(4c_A - 1) \cdot 12 \cdot \frac{4}{3}(1 - c_A).$$

Отсюда

$$n_{AB} = \frac{8}{3} n c_A (1 - c_A).$$

3. Рассматриваем область концентраций $0 \leq c \leq \frac{1}{2}$.

$$N_a^A = \frac{1}{2} N(1 + s)c; \quad N_a^B = \frac{1}{2} N[1 - (1 + s)c]; \quad N_\beta^A = \frac{1}{2} N(1 - s)c; \\ N_\beta^B = \frac{1}{2} N[1 - (1 - s)c];$$

$$n_{AA} = 4Nc^2(1 - s^2); \quad n_{BB} = 4N[(1 - c)^2]; \quad n_{AB} = 8N[c(1 - c) + c^2s^2].$$

Внутренняя энергия сплава

$$U = 4N[cU_{AA} + (1-c)U_{BB} + 2c(1-c)U_1] + 8\sqrt{c}s^2U_1 + C.$$

Энтропия

$$S = -\frac{1}{2}Nk\{(1+s)c\ln(1+s)c + (1-s)c\ln(1-s)c + \\ + [1-(1+s)c]\ln[1-(1+s)c] + [1-(1-s)c]\ln[1-(1-s)c]\} + C'.$$

Уравнение равновесия

$$\ln\frac{(1+s)[1-(1-s)c]}{(1-s)[1-(1+s)c]} = \frac{32csU_1}{kT} = \frac{8cT_k}{T} s, \text{ где } T_k = -\frac{4U_1}{k}.$$

Тангенс угла наклона касательной к кривой \ln в начале координат $\operatorname{tg} \varphi_0 = \frac{2}{1-c}$; приравнивая его тангенсу угла наклона прямой, получаем

$$T_k(c) = 4T_k\left(\frac{1}{2}\right)c(1-c).$$

Это — уравнение параболы.

К ГЛАВЕ XIII

1. Скорость образования зародышей кристаллизации в конденсированной фазе с учетом вязкости определяется формулой

$$c \sim e^{-\frac{1}{kT}\left\{Q + \frac{1}{3}\pi^2\left[\frac{4\sigma T_0}{q(T-T_0)}\right]^2\right\}} = e^{-\frac{f(x)}{kT_0}}, \quad (1)$$

Примечание: Q — энергия активации диффузии, σ — поверхностное напряжение на границе зародыша — материнская фаза, T_0 — температура кристаллизации, q — скрытая теплота кристаллизации. Введем новую переменную $x = \frac{T_0}{T}$, тогда в показателе формулы (1) получим функцию

$$f(x) = x\left[Q + a\left(\frac{x}{x-1}\right)^2\right] = Qx + \frac{ax^3}{(x-1)^2}; \quad (2)$$

здесь

$$a = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{4\sigma}{q}\right)^2. \quad (3)$$

Из условия экстремума получаем

$$f'(x) = Q + \frac{3ax^2}{(x-1)^2} - \frac{2ax^3}{(x-1)^3} = 0.$$

Отсюда находим искомое уравнение

$$ax^2(3-x) = Q(x-1)^2. \quad (4)$$

На рис. II показано графическое решение уравнения (4) для случая $Q \approx a$. Найдем порядок величины a . Из (3) имеем

$$a \approx \frac{16\sigma^3}{q^2} \approx \frac{1}{2} \text{ эрг} \quad \left(\sigma = 80 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}; q = 80 \frac{\text{кал}}{\text{см}^2}\right).$$

Полагая $Q \approx 2a$, прямым вычислением по формуле (2) находим, что минимум функции $f(x)$ лежит вблизи $x = 2,2$. Отсюда температура максимума кривой скорости образования зародышей

$$T_m = 0,45 T_0.$$

Отметим, что кривая $c = c(T)$ имеет максимум и в отсутствие вязкости. Полагая в (4) $Q = 0$, получим

$$T_m = 0,33 T_0.$$

$$2. \text{ а) } q = 80 \frac{\text{кал}}{\text{см}^2}; \quad \sigma_{273^\circ} = 75 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}; \quad \sigma_{163^\circ} = 76,5 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}$$

$$\Delta T = 1^\circ; 10^\circ$$

$$r_k = 12; 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ см}$$

$$\Delta F_k = 450 \cdot 10^{-12} \text{ эрг.}$$

$$6) T_0 = 1083^\circ\text{C} = 1353^\circ\text{K}; \sigma = 1100 \frac{\text{бар}}{\text{см}^2}; q = 51 \frac{\text{кал}}{\text{с}} = 430 \frac{\text{кал}}{\text{см}^2}.$$

$$\text{Для } \Delta T = 10^\circ \quad r_k = 17 \cdot 10^{-6} \text{ см.}$$

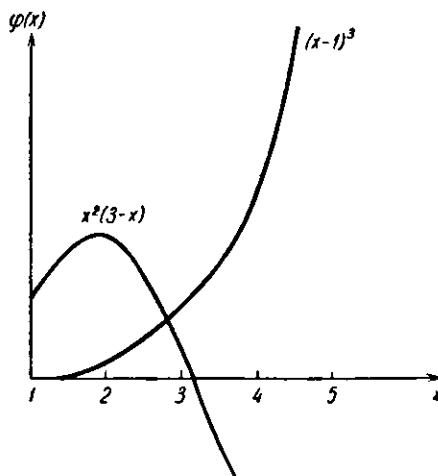


Рис. II

3. Кинетика кристаллизации без учета столкновений растущих кристаллов описывается интегральным уравнением

$$u(t) = 1 - \frac{2}{3} p^4 \int_0^t u(\tau)(t-\tau)^3 d\tau, \quad (1)$$

где

$$p^4 = 12cw^3. \quad (2)$$

Уравнение (1) относится к интегральным уравнениям 2-го рода типа Вольтерра *

$$\varphi(t) = f(t) + \lambda \int_0^t K(t, \tau) \varphi(\tau) d\tau, \quad (3)$$

решение которого изображается рядом

$$\varphi(t) = \varphi_0(t) + \lambda \varphi_1(t) + \lambda^2 \varphi_2(t) + \dots + \lambda^n \varphi_n(t) + \dots, \quad (4)$$

где

$$\varphi_0(t) = f(t); \quad \varphi_{n+1}(t) = \int_0^t K(t, \tau) \varphi_n(\tau) d\tau. \quad (5)$$

Применяя формулы (5) к уравнению (1), получим

$$u_0(t) = 1 \quad u_0(t) = 1$$

$$u_1(t) = \frac{6t^4}{4!} \quad \lambda u_1(t) = -\frac{4p^4 t^4}{4!}$$

* И. Г. Петровский. Лекции по теории интегральных уравнений. Гостехиздат, М., 1948.

$$u_2(t) = \frac{6^4 (t^4)^3}{8!} \quad \lambda^3 u_2(t) = \frac{(4p^4 t^4)^3}{8!} \quad (6)$$

$$u_n(t) = \frac{6^n (t^4)^n}{(4n)!} \quad \lambda^n u_n(t) = \frac{(-4p t^4)^n}{(4n)!}.$$

Подставляя значения функций из (6) в (4), находим решение уравнения (1)

$$u(t) = 1 - \frac{4p^4 t^4}{4!} + \frac{(4p^4 t^4)^2}{8!} - \dots + \frac{(-4p^4 t^4)^n}{(4n)!} + \dots \quad (7)$$

Это решение можно записать в более компактном виде. Воспользуемся разложениями в ряд гиперболического и тригонометрического косинусов и найдем их произведение

$$\begin{aligned} \operatorname{ch} x \cos x &= \left(1 + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} + \frac{x^6}{6!} + \frac{x^8}{8!} + \dots\right) \left(1 - \frac{x^2}{2!} - \frac{x^4}{4!} - \frac{x^6}{6!} - \frac{x^8}{8!} - \dots\right) = \\ &= 1 - \frac{4x^4}{4!} + \frac{(4x^4)^2}{8!} - \dots \end{aligned} \quad (8)$$

Сравнение (7) и (8) показывает, что решение (7) можно записать в виде

$$u(t) = \cosh pt \cos pt,$$

4. а) Для двух рассматриваемых случаев

$$u_1 = \cosh t \cos t; \quad u_{11} = e^{-\frac{1}{6}t^4}, \quad (p=1). \quad (1)$$

Для удобства расчетов представим временной параметр в трех мерах: градусной t° , радианной $t_{\text{рад}}$ и $t' = \frac{2}{\pi} t_{\text{рад}}$. Детали вычислений приведены в таблице.

t^o	$t_{\text{рад.}}$	$t' = 0,638t_{\text{рад.}}$	$\cos t^o$ *	$\operatorname{ch} t'^{**}$	u_1	$t'_{\text{рад.}}$	$x = \frac{1}{6} t^4$	u_{11}^{***}
0	0,00	0,00	1,00	1,00	1,00	0,00	0,00	1,00
30	0,52	0,33	0,87	1,14	0,99	0,08	0,01	0,99
50	0,87	0,56	0,64	1,41	0,90	0,58	0,10	0,90
60	1,04	0,67	0,50	1,60	0,80	1,20	0,20	0,82
70	1,22	0,78	0,34	1,85	0,63	2,22	0,37	0,69
80	1,40	0,89	0,17	2,14	0,37	3,80	0,63	0,53
90	1,57	1,00	0,00	2,51	0,00	6,05	1,01	0,36
100	1,74	—	—	—	—	9,18	1,53	0,22
110	1,92	—	—	—	—	13,6	2,27	0,10
130	2,26	—	—	—	—	26,5	4,4	0,01
330	2,57	—	—	—	—	42	7,0	0,001

* Е. Пржевальский. Таблицы логарифмов

** Е. Янке, Ф. Емде. Таблицы функций. ГИТТЛ, М.—Л., 1948.

*** Internationales Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen.
Bd. II, S. 544. Verlag J. Springer, Berlin, 1935.

Графическое изображение результатов расчета показано на рис. III.

6) В случае I время полной кристаллизации $t_f = \frac{\pi}{2} = 1,57$. В случае

II процесс кристаллизации в конечной стадии идет неограниченно долго. Если условно концом кристаллизации считать момент, когда процесс кристаллизации охватит 0,999 общего объема, то из $u_{11} = 0,001$ получим $t' = 2,54$. Это время в 1,6 раза больше, чем для случая I. Начиная с $t = 1,04$,

что составляет $0,4t_r$, кривая I заметно опережает кривую II. В этот момент закристаллизованная часть объема составляет около 20% общего объема.

в) В случае I

$$N(t_r) = c \int_0^{t_r} \cos p\tau \operatorname{ch} p\tau d\tau = \frac{c}{p} \int_0^{x/2} \cos x \operatorname{ch} x dx, \text{ где } x = p\tau. \quad (2)$$

По формуле интегрирования произведения $\int uv' = uv - \int u'v$, полагая $u = \cos x$; $v' = \operatorname{ch} x$, откуда $u' = -\sin x$ и $v = \operatorname{sh} x$, находим

$$\int \cos x \operatorname{ch} x dx = \cos x \operatorname{sh} x - \int \sin x \operatorname{sh} x dx. \quad (3)$$

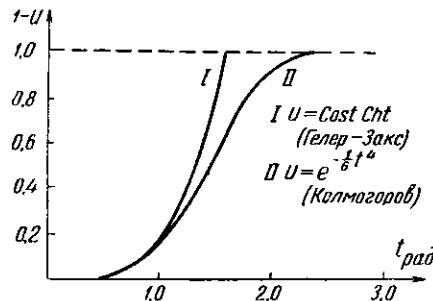


Рис. III

Полагая $u = \operatorname{ch} x$; $v' = \cos x$, откуда $u' = \operatorname{sh} x$; $v = \sin x$, находим

$$\int \cos x \operatorname{ch} x dx = \sin x \operatorname{ch} x + \int \sin x \operatorname{sh} x dx. \quad (4)$$

Складывая (3) и (4), получим

$$\int_0^{x/2} \cos x \operatorname{ch} x dx = \frac{1}{2} (\cos x \operatorname{sh} x + \sin x \operatorname{ch} x) \Big|_0^{x/2} = 0,100.$$

Подставляя это значение в (2), найдем

$$N(t_r) = 0,100 \frac{c}{p}. \quad (5)$$

В случае II

$$N(t_r) = N(\infty) = c \int_0^{\infty} e^{-\frac{1}{6} p t^4} dt. \quad (6)$$

Пользуясь значением интеграла (см. таблицы функций Е. Янке и Ф. Емде, стр. 110)

$$\int_0^{\infty} e^{-wt^n} t^z dt = \frac{1}{z+1} \frac{\left(\frac{z+1}{n}\right)!}{w^{\frac{z+1}{n}}}, \quad (7)$$

и полагая $z = 0$, $n = 4$ и $w = \frac{1}{6} p^4$, получим

$$N(\infty) = \frac{\sqrt[4]{6}}{4!} \frac{c}{p} = 0,065 \frac{c}{p}. \quad (8)$$

5. Незакристаллизованная часть единицы площади, как и в трехмерном случае, будет $u(t) = e^{-c\Omega}$, где

$$\Omega = \int_0^t s(\tau) d\tau = 4w^2 \int_0^t (t-\tau)^2 d\tau = \frac{4}{3} w^2 t^3.$$

Подставляя это в формулу для $u(t)$, получим

$$u(t) = e^{-\frac{4}{3} c w^2 t^3},$$

где c — число зародышей, образующихся в единицу времени на единице площади двухмерного расплава.

6. Кинетика кристаллизации определяется скоростью образования зародышей c , линейной скоростью роста w и временем t . Размерности этих величин:

а) Трехмерный случай

$$[c] = L^{-3} T^{-1}; [w] = LT^{-1}; [t] = T.$$

Безразмерный параметр, определяющий кинетику кристаллизации, можно представить в виде

$$a = c^p w^q t^r = L^{q-p} T^{r-p-q}.$$

Отсюда получаем два уравнения:

$$q = 3p; r = p + q = 4p.$$

Подставляя значения q и r в a , находим

$$a = c^p w^{3p} t^{4p} = (cw^3 t^4)^p.$$

Анализ размерностей показывает в согласии с полным выводом (ср. XIII, 23), что кинетика кристаллизации определяется произведением $cw^3 t^4$.

б) Двухмерный случай

$$[c] = L^{-2} T^{-1}; [w] = LT^{-1}; [t] = T.$$

$$a = c^p w^q t^r = L^{q-2p} T^{r-p-q}.$$

$$q = 2p; r = p + q = 3p$$

$$a = c^p w^{2p} t^{3p} = (cw^2 t^3)^p,$$

что согласуется с результатами полного вывода (см. задачу 5).

$$7. \quad \text{а)} w_r = w_0 \left(1 - \frac{r_k}{r}\right); \quad \text{б)} v_r = 4\pi w_0 \int_0^r \left(1 - \frac{r_k}{r}\right) r^2 dr$$

(для сферического зародыша), где w_0 — скорость роста плоского фронта кристалла.

К ГЛАВЕ XIV

1. а) Рассматриваемые коэффициенты характеризуют три основных термодинамических процесса:
объемное расширение для изобарического процесса

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (1)$$

объемную сжимаемость для изотермического процесса

$$\beta = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad (2)$$

термическую упругость для изохорического процесса

$$\gamma = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (3)$$

Параметры p , V и T связаны уравнением состояния тела

$$f(p, V, T) = 0. \quad (4)$$

Сткуда

$$V = V(p, T). \quad (5)$$

Используем формулу дифференцирования сложной функции

$$Z = Z[x(y), y, u], \quad (6)$$

зависящей от переменных x , y и параметра u :

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_u = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_u + \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x. \quad (7)$$

Положим в (6)

$$Z = V; \quad u = V; \quad x = p; \quad y = T.$$

Тогда из (7) получим

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_V = 0 = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (8)$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = - \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (9)$$

Подставляя в (9) (1—3), находим искомое соотношение

$$\alpha = \beta \gamma p. \quad (10)$$

б) Уравнение состояния идеального газа

$$pV = RT. \quad (11)$$

Из (11) для идеального газа имеем

$$\alpha = \frac{1}{T}; \quad \beta = \frac{1}{p}; \quad \gamma = \frac{1}{T}. \quad (12)$$

Легко видеть, что соотношения (12) удовлетворяют (10).

2. Энтропия системы

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV, \quad (1)$$

так как согласно первому закону термодинамики

$$\delta Q = dU + pdV. \quad (2)$$

Используя уравнение состояния (см. (4) предыдущей задачи), выразим внутреннюю энергию как функцию двух параметров $U = U(V, T)$. Найдем полный дифференциал этой функции

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \quad (3)$$

и подставим в (1):

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{p}{T} \right] dV. \quad (4)$$

Условие того, что dS является полным дифференциалом, таково:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \right]_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{p}{T} \right]_V. \quad (5)$$

Выполняя дифференцирование, найдем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (6)$$

Полагая в формуле (7) предыдущей задачи

$$Z = U; \quad u = p; \quad x = V; \quad y = T,$$

найдем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \quad (7)$$

Дифференцирование внутренней энергии по температуре дает

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = c_p - \alpha p V \quad (8)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V - 0 = c_v. \quad (9)$$

Подставляя (8) и (9) в (7) и используя затем (6), получим

$$c_p - c_v = \alpha V \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] = \alpha VT \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \alpha \rho V T.$$

Используя (10) предыдущей задачи, окончательно получим

$$c_p - c_v = \frac{\alpha^2}{\beta} VT.$$

3. Удельный объем железа $v = \frac{A}{\rho} = \frac{56}{7,9} = 7,1 \frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$;

$$c_p - c_v = 0,7 \frac{\text{кал}}{\text{град}\cdot\text{моль}}.$$

4. $c_v = \frac{R \beta^2 e^{\beta}}{(e^{\beta} - 1)^2}$, где $\beta = \frac{h\nu}{kT}$.

5. а) Условие нулевого расширения для одноосного кристалла имеет вид

$$\alpha_{11} (c_{11}^2 + c_{22}^2 + c_{33}^2) + \alpha_{22} c_{11}^2 = 0. \quad (1)$$

Так как $c_{11}^2 + c_{22}^2 + c_{33}^2 = 1$, то

$$c_{11}^2 = \frac{\alpha_{11}}{\alpha_{11} - \alpha_{22}}. \quad (2)$$

б) Обозначим угол между искомым направлением и главной осью симметрии кристалла через θ . Тогда $c_{22} = \cos\theta$, и формула (2) записывается в виде

$$\operatorname{tg}^2 \theta = - \frac{\alpha_{22}}{\alpha_{11}}. \quad (3)$$

Так как $\operatorname{tg}\theta$ должен быть действительным, то условием существования направлений нулевого расширения является различие знаков коэффициентов термического расширения.

в) В кристалле кальцита направления нулевого расширения образуют круглый конус с углом раствора $2\theta = 64^\circ 43'$, ось которого параллельна тройной оси симметрии кристалла.

6. Объемный коэффициент расширения β связан с линейными коэффициентами соотношением

$$\alpha_{11} + 2\alpha_{\perp} = \beta. \quad (1)$$

Полагая для простоты справедливым линейный закон, получим

$$\left(\frac{c}{a}\right)_t = \left(\frac{c}{a}\right)_0 \frac{(1 + \alpha_{11} \Delta t)}{(1 + \alpha_{\perp} \Delta t)} = \left(\frac{c}{a}\right)_0 [1 - (\alpha_{11} - \alpha_{\perp}) \Delta t]. \text{ Отсюда } \alpha_{11} - \alpha_{\perp} =$$

$$= \frac{\left(\frac{c}{a}\right)_t - \left(\frac{c}{a}\right)_0}{\left(\frac{c}{a}\right)_0 \Delta t}. \quad (2)$$

Из уравнений (1) и (2) определяем искомые коэффициенты.

7. Направление одной из главных осей эллипсоида OX_3 параллельно моноклинной оси кристалла [010]. Для определения α_{22} следует измерить термическое расширение вдоль моноклинной оси. Две другие главные оси эллипсоида OX_1 и OX_3 лежат в моноклинной плоскости (010) (рис. IV), где a и c — оси кристалла. Угол ψ определяет положение тензора теплового расширения относительно кристаллографических осей. Возьмем произвольное направление OX_3' , лежащее в моноклинной плоскости и образующее угол ξ с осью c . Коэффициент линейного расширения вдоль этой оси a связан с осями α_{11} и α_{33} тензора теплового расширения соотношением

$$\alpha'_{33} = c_{13}^2 \alpha_{11} + c_{33}^2 \alpha_{33}. \quad (1)$$

Сблизивая угол между OX_3' и OX_3 через φ , получим

$$\alpha'_{33} = \alpha_{11} \sin^2 \varphi + \alpha_{33} \cos^2 \varphi = \frac{\alpha_{11} + \alpha_{33}}{2} - \frac{\alpha_{11} - \alpha_{33}}{2} \cos 2\varphi. \quad (2)$$

Так как

$$\varphi = (\xi + \psi) - \frac{\pi}{2}, \quad (3)$$

то

$$\alpha'_{33} = \frac{\alpha_{11} + \alpha_{33}}{2} + \frac{\alpha_{11} - \alpha_{33}}{2} (\cos 2\xi \cos 2\psi - \sin 2\xi \sin 2\psi). \quad (4)$$

Введем обозначения:

$$\frac{1}{2}(\alpha_{11} + \alpha_{33}) = A; \quad \frac{1}{2}(\alpha_{11} - \alpha_{33}) \cos 2\psi = B; \quad \frac{1}{2}(\alpha_{11} - \alpha_{33}) \sin 2\psi = C. \quad (5)$$

Тогда уравнение (4) запишется в виде

$$A + B \cos 2\xi + C \sin 2\xi = \alpha'_{33}. \quad (6)$$

Измеряя для трех направлений, лежащих в моноклинной плоскости, коэффициенты линейного расширения α'_{33} и углы ξ , можем уравнение (6) повторить трижды и из полученной системы трех уравнений определить величины A , B и C . После этого, решая систему уравнений (5), находим величины, определяющие тензор теплового расширения

$$\alpha_{11} = A + \frac{B}{\cos 2\psi}; \quad \alpha_{33} = A - \frac{B}{\cos 2\psi}; \quad \operatorname{tg} 2\psi = -\frac{C}{B}.$$

К ГЛАВЕ XV

1. Логарифмируя (XV, 2), получим

$$\frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T} = \ln A - \ln D. \quad (1)$$

Уравнение (1) в координатах $\frac{1}{T}$ и $\ln D$ изображается прямой линией. Из тангенса угла наклона этой прямой определяем Q , а по величине начальной ординаты — A .

$T^{\circ}\text{K}$	$1/T$	$D \frac{\text{см}^2}{\text{сутки}}$	$\lg D$	$\lg D$	$\ln D$
1073	$93 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	7,11	-6,89	-15,9
1173	$85 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	7,70	-6,30	-14,5
1273	$78,5 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	5,15	-4,85	-11,2

На рис. V по экспериментальным точкам проведена прямая (с известной погрешностью). Из графика

$$Q = \frac{OB}{OC} = \frac{13,7 \cdot 10^6}{42} = 32,3 \cdot 10^6;$$

$$Q = 64,6 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}};$$

$$\ln A = (\ln D)_{\frac{1}{T}} - 0 = OB = 13,7;$$

$$\lg A = 0,434 \cdot 13,7 = 5,95;$$

$$A = 8,9 \cdot 10^5 \frac{\text{см}^2}{\text{сутки}}.$$

2. а) $T^{\circ}\text{K}$ $\frac{Q}{RT} \cdot 0,43$

300	20,5
438	14
600	~ 10

$$D \frac{\text{см}^2}{\text{сутки}}$$

$1,8 \cdot 10^{-15}$
$5 \cdot 10^{-9}$
$5,8 \cdot 10^{-8}$

б) Из уравнения переноса вещества в пристационарном процессе находим время t , необходимое для переноса массы m , $t = \frac{mdx}{Dsdc}$. Полагая $m=1$; $S=1$; $dc=1$, получим $t = 5 \cdot 10^7$ суток, то есть $1,4 \cdot 10^6$ лет. Для нестационарного случая значение концентрации c на расстоянии x от границы раздела в момент времени t определяется выражением *

$$c = \frac{1}{2} c_0 \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \right] \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2} dy.$$

Пользуясь значением интеграла ошибок **, находим отсюда, что через указанный промежуток времени на глубине 0,1 мм концентрация радиоактивного свинца составит $c = 0,45$.

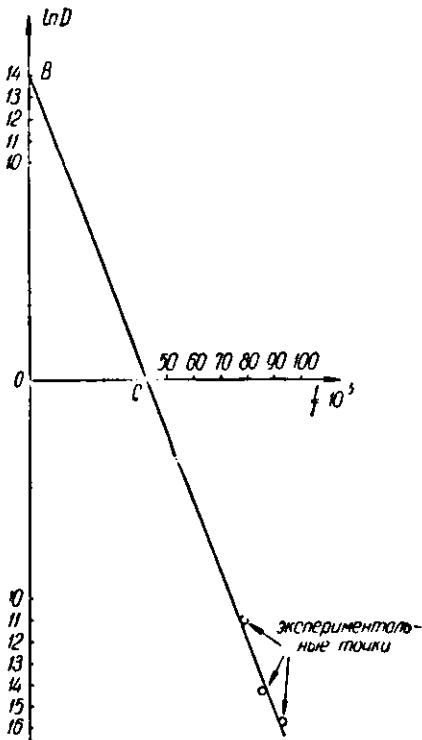


Рис. V

* Р. Бэррер. Диффузия в твердых телах. ИЛ, М., стр. 20.

** Г. Б. Дайт. Таблицы интегралов. ИЛ, М., 1948.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Акулова — Биттера фигуры, 318
Аморфное состояние, 359
Ангармоничность нулевых колебаний атомов, 401
тепловых колебаний атомов, 404
Анизотропия, 133, 145
термического расширения, 405 и далее
упругости, 430 и далее
дизэлектрической проницаемости, 242
электросопротивления, 291
Антисегнетоэлектрики, 229, 251, 267
Антиферромагнетики, 308, 321
Атом водорода, см. также Водорода атом
волновые функции, 65
квантовые числа, 63
потенциал ионизации, 63
распределение электронной плотности, 66
уравнение Шредингера, 59
уровни энергии, 62
Атом многозелектронный,
порядок заполнения электронных подгрупп, 69
схема энергетических уровней, 68
энергия сродства к электрону, 85
Атомное ядро — строение, 52
Атомные радиусы, 100, 165, 184
Баркгаузена эффект, 318
Белова — Бокс таблицы ионных радиусов, 190
Ближний порядок — степень, 345, 353
теория, 355
Борна — Габера цикл, 202
Борна — Кармана теория нормальных колебаний кристаллов, 388
Бравэ решетки, 147, 149
Вакансии в структуре кристалла, 417, 422
Ван-дер-Ваальса силы, 101
Векторные модели свойств кристаллов, 146
Видемана — Франца закон, 208, 399, 404
Вириала теорема, 482
Внедренные атомы, 417
Внутренние напряжения — классификация
447
энергия, 446
Внутренний потенциал кристалла, 209
Внутренняя энергия системы, 325
твердого раствора, 328, 347
Водорода атом, 59
молекула, 110
молекулярный ион, 107
Водород металлический, 127
Водородная связь, 105
влияние на физические свойства, 106
Волновая функция атома водорода, 65
гибридная, 13, 119
молекулярная, 90, 95
Волновое условие нормировки, 13, 16
ортогональности, 16
Гамильтона оператор, 9
функция, 9
Гейсслеровы сплавы, 174, 310, 318
Гемиэдрия, 149
Гетерополярная связь, 88, 128
Гибридизация электронных состояний, 13, 119
Гиромагнитная аномалия, 317
Гиромагнитное отношение орбитальное, 63, 311
спиновое, 52
Голюэдрия, 149
Гольдшмидта закон кристаллохимии, 192
таблица ионных радиусов, 190
Гомополярная связь, 88, 107, 124
Группы симметрии точечные, 142 и далее
пространственные, 142, 150
Гука закон обобщенный, 430
Дальний порядок — степень, 344
— теория, 345
Двойники механические, 454
Двойникование кристаллов, 454
Лебая теория теплоемкости, 382 и далее
Делоне теория установки кристаллов, 149
Дефекты в кристаллах — вакантные узлы
(вакансии, дырки), 417, 422
внедренные атомы, 417
дислокации (зацепления), 368, 449
и далее
Деформации упругие, 424
пластические, 425
Деморфирование горячее и холодное, 446
Диаграммы состояния — метастабильные фазы, 341
— ограниченное значение, 340
— перитектики, 337
— промежуточные фазы, 337
— твердые растворы, 335
— эвтектики, 336
Диамагнетизм атомных остовов, 312
металлов, 313

- универсальность, 311
 электронного газа, 312
Диамагнетики, 306
Дипольный момент гетерополярных молекул, 128
 молекулы воды, 131
Дислокации винтовые, 368
 краевые (линейные), 449
 — наблюдение, 453
Дисперсионные силы, 101
Дисперсии упругих волн в кристаллах, 388 и далее
Диффузия — атомный механизм, 416 и далее
 восходящая, 419
 объемная, 413
 поверхностная, 361
 — энергия активации, 414 и далее
Диэлектрическая проницаемость, 229, 242
Домены, 288, 318
Донорно-акцепторная связь, 132
Дюлонга — Пти закон, 375
«Дырки» структурные, 417, 422
 — энергетические, 220
Зародыши кристаллизации, 357, 364, 366
 — двухмерные, 367
Зонная теория кристаллов, 217
Зоны энергетические, 50, 125, 217
 изоляторов, 218
 ионных кристаллов, 221
 переходных металлов, 223
 полупроводников, 219
 щелочных металлов, 222
Изоляторы, 218, 228
Изотопы, 53
 влияние на физические свойства кристаллов, 53
Ионная связь, 88, 129
 отношения ионных радиусов, 130
Ионный проектор — разрешение атомной структуры, 135
Квантование пространственное, 63
Квантовые числа, 63
Ковалентная связь, 88, 107
Колмогорова теория кинетики кристаллизации, 372
Координационное число, 89, 113, 124, 154, 159
Коши соотношения, 431
Коэффициент компактности, 159
Кратность связи, 112, 126
 операции симметрии, 137
Кристаллизации кинетика, 363, 371
Кристаллические классы симметрии, 146
Кристаллохимия — основной закон, 192
 твердых растворов, 170
 электронных соединений, 181
 элементов, 161
 алмазоподобных соединений, 186
 ионных соединений, 189
Курнакова температура, 342
Кюри закон, 308
Кюри — Вейсс закон, 259, 267, 308, 315
Кюри температура, 252, 307
Ландау теория диамагнетизма свободных электронов, 313
Лапласа оператор, 10
Линейная скорость роста, 358
Магнитная восприимчивость, 306
 проницаемость, 307
 структура, 321
Магнитный момент нейтрона, 51
 орбитальный, 63
 протона, 51
 электрона, 51
Маделунга постоянная, 199
Менделеева периодический закон, 71 и далее
 периодическая система элементов, 74
Металлы — особенности электронного строения атомов, 88
 переходные, 80
 редкоземельные, 81
 тяжелые, 81
 щелочные, 79
 щелочноземельные, 79
Металлоиды — особенности электронного строения атомов, 88
 положение в таблице Менделеева, 77
Метастабильные фазы, 341
Молекула водорода, 110
 воды, 119
 кислорода, 115
 лития, 110
Молекулярный ион водорода, 107
Молекулы двухатомные — схема уровней, 113
 характеристики, 116
Морфология кристаллов, 360
Морфотропия, 187
Намагниченность, 306
Направление скольжения, 439
Направленные связи, 119
Неймана — Коппа правило, 375
Нейтронография, 277, 322
Нормальные колебания кристалла, 388
Нулевая энергия вибратора, 35
 кристаллов изотопов, 54, 101
Области спонтанной намагниченности, 318
 спонтанной поляризации, 288
Образование кристаллов — влияние при-
 месей и стенок, 365
 термодинамика, 364
 флуктуационное, 366
Операции симметрии — отражение, 133 и далее
 перенос или трансляция, 134
 поворот, 137
Оси симметрии — винтовые, 138
 зеркальноповоротные, 138
 инверсионные, 137
 поворотные, 137
Парамагнетики, 306
Парамагнетизм переходных металлов, 316
 получение низких температур, 317
 теория Вейсса, 315
 Ланжевена, 314
 электронного газа, 315
Параллелизм, 319
Паулинга таблица ионных радиусов, 190
Периодическая система элементов, 74
Периодический закон Менделеева, 71 и далее
Пироэлектрики, 229, 247
Планка закон, 35
Пластичность кристаллов — системы сколь-
 жения, 439

- скалывающее напряжение, 442
теория, 449
упрочнение деформационное, 445
легированием, 445
ориентации, 443
температурное, 444
- Плоскость двойникования, 455
зеркального отражения, 137
скользящего отражения, 137
скольжения, 439
- Плотные упаковки молекул, 152
(пространственные группы). 152
шаров, 154 и далее
- Подвижности ионов в твердых электроли-
тах, 288, 421
- Подгруппы параллельных переносов, 149
- Полиморфизм, 161 и далее
- Политипия, 159, 187, 361
- Проводимость дырочная, 227
- Полупроводники—схема уровней, 220
электронные, 219
- Поляризуемость атомов и ионов, 229
криスタллов, 231
молекул, 231
- Потенциал ионизации атомов, 74, 84
- Правило октета, 167
- Правильные многогранники, 148
системы точек (комплексы), 144
- Пространственная решетка, 138
- Пространственные группы, 150
— распределение кристаллов, 151
- Прочность кристаллов теоретическая, 203,
435
техническая, 204
- Пьезоэлектрики, 229, 247
- Работа выхода, 210
- Радиусы атомные, 165, 184
ионные, 190, 184
молекулярные, 167, 184
— поправка на координацию, 184, 197
— поправка на кратность связи, 184
- Распространенность элементов космиче-
ская, 54
в земной коре, 56
- Рассеяние электронных волн в кристалле,
214
- Растворимость — температурная зависи-
мость, 331
- Рентгеновские спектры испускания кри-
сталлов, 125
поглощения, 126
- Решетки Браве, 147, 149
- Роза разлома, 434
- Рост кристаллов, 357 и далее
механизм, 366
- Самодиффузия — изменение скорости, 415
энергия активации, 416
- Сверхпериодичность, 159, 187, 361
- Сверхпроводимость, 293 и далее
- Свободная энергия конденсированной сис-
темы, 326
твердого раствора, 327
- Свободные электронные пары, 124
- Связи донорно-акцепторные, 132
направленные, 119
тетраэдрические, 122
тригональные, 121
угловые, 118, 153
- Связь водородная, 105
- Сегнетоэлектрики, 229, 251 и далее
- Сжимаемость ионных кристаллов, 201
металлов, 206
- Силы дисперсионные, 101
молекулярные (Ван-дер-Ваальса), 101
отталкивания, 98
- Симметрия атомов и молекул, 143
криスタллов — основной закон, 142
операции, 133
элементы, 136
- Сингонии, 146
- Скачок теплоемкости, 262, 303, 343, 353, 377
- Скорость образования зародышей, 357
роста линейная, 358
- Скрытая теплота кристаллизации, 364
- Скульптура граней кристаллов, 360
- Сопротивление кристаллов разрыву, 435
- Спайность кристаллов координационных,
437
слоистых, 436
цепочных, 436
- Спектр собственных колебаний — акус-
тическая ветвь, 392
координационного кристалла, 393
оптическая ветвь, 392
сплошного тела, 383
атомных цепочек, 388
- Сpirальный рост кристаллов, 361, 368
- Стеклообразное состояние, 359
- Структурные суммы, 196
- Структуры алмазоподобных соединений, 186
бинарных соединений, 181
ионных соединений, 189
координационные, 153, 154 и далее,
161
молекулярные, 152
с направленными связями, 153
плотных шаровых упаковок, 154
слоистые, 153, 168
твердых растворов, 170
цепочечные, 153, 168
электронных соединений, 181
элементов, 161
- Сумма состояний, 379
- Твердые растворы внедрения, 180
— диаграммы состояния, 335
замещения, 171
— искажения структуры, 172
упорядоченные, 174
- Тензор деформации, 429
напряжений, 429
теплового расширения, 404
упругости, 430
- Теорема вириала, 482
- Теплоемкость —
Дюлонга—Пти и Неймана—Коппа за-
кон, 375
криスタллов — основные факты, 374 и
далее
молекулярных кристаллов 378
сплошного твердого тела, 382
и структура, 377
температурная зависимость, 376
теория квантовая, 378
классическая, 375
электронного газа, 213

- Теплопроводность — влияние нейтронного облучения, 397
металлов, 397
неметаллов, 395
и процессы переброса, 402
— теория, 400
- Теплоты сублимации молекулярных кристаллов, 199
элементов, 460
- Термическое расширение и структура кристалла, 407
— температурная зависимость, 406
— тензор, 404
— теория, 410
- Упорядочение структуры твердого раствора, 174
— ближний порядок, 345, 353
— дальний порядок, 344
— изменение свойств, 342 и далее
- Упрочнение кристаллов
деформационное, 445
легирования, 445
ориентационное, 443
температурное, 444
- Упругость кристаллов, 427
тензор напряжений, 429
деформаций, 429
упругости, 430
соотношения Коши, 431
— обобщенная теория, 433
- Установка кристаллов, 149
- Фазовые границы — температурная зависимость, 331, 339
- Фазовые превращения, 339
распад твердого раствора, 339
автокоидные, 340
I рода, 343
II рода, 343
- Фазовые равновесия, 325
- Федоров — пространственные группы, 150
- Ферриты, 322
- Ферромагнетики, 307
- Фононы, 387
- Характеристическая температура, 376, 380, 382, 386
- Химическая связь гетерополярная, 88, 128
ионная, 88, 129
квантовая теория, 89 и далее
ковалентная, 107 и далее
металлическая, 124 и далее
кратная, 110 и далее
основные типы, 87
сигма и пи-связи, 110
структурные характеристики, 89
- Холла постоянная, 50, 220
- Хрупкость жидкостей, 427
кристаллов, 425, 434
- Хунда правила, 69
- Цикл Борна — Габера, 202
Число координационное, 89, 113, 124, 154, 159
Числовой символ плотной шаровой упаковки, 157
- Шредингера уравнение атома водорода, 59, 107
вариационный метод решения, 94
гармонического колебателя, 34
жесткого ротора, 50
не содержащее время, 12, 15
свободной частицы, 17
содержащее время, 9, 14
для центральной системы, 37
частицы в потенциальном ящике, 26 и далее
электрона в периодическом поле, 43
- Электронные пары свободные, 124
- Электреты, 229
- Электронная микроскопия молекулярных структур, 134, 360, 453
- Электронная теория металлов — классическая, 207
кристаллов — квантовая, 212 и далее
- Электронные соединения — кристаллохимия, 181
теория, 224
- Электронография тонких пленок металлов,
— структура, 165
— параметры, 198
- Электроотрицательность, 85
- Электропроводность металлов, 216, 290
твердых электролитов, 288
- Электросопротивление металлов — анизотропия, 291
зависимость от деформации, 292
от концентрации 292
от температуры 292
- Элементарная ячейка, 148
- Элементарные частицы, 51
- Элементы химические — определение, 71
свойства монотонные и периодические, 72
электронное строение, 79
- Энергетические зоны, 125 и далее
- Энергия внутренняя, 325
внутренних напряжений, 446
квантованного колебателя средняя, 380
- Энергия свободная, 326
смещения, 328
сродства к электрону, 85
сцепления, 193 и далее
металлов, 204
молекулярных кристаллов, 199
ионных кристаллов, 199
- Энтропия, 325
смещения, 327
- Эйнштейна теория теплопроводности, 378
- Эйнштейна — де-Гааза опыт, 317

Герман Степанович Жданов
ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

Редактор Г. С. Гольденберг
Техн. редактор Г. И. Георгиева

Сдано в набор 15/1 1960 г. Подп. в печать
21 V 1962 г. Л.42342. Изд. № 1228.
Зак. № 330. Объем 31,5 (43,15). Учетно-изд.
л. 40,76. Формат 70 × 108¹¹/₁₆. Тираж 15 000
экз. Цена 1 р. 40 к. Заказ № 135.

Издательство Московского университета
Москва, Ленинские горы

Ленинградский Совет народного хозяйства.
Управление полиграфической промышленно-
сти. Типография № 1 «Печатный Двор»
имени А. М. Горького. Ленинград, Гатчин-
ская, 26

Отпечатано с матриц в типографии
изд-ва МГУ. Москва, Ленинские горы.