

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКАЯ БИБЛИОТЕКА ИНЖЕНЕРА

Я. И. ФРЕНКЕЛЬ

ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ МЕТАЛЛОВ

ТРЕТЬЕ ИЗДАНИЕ

ПОД РЕДАКЦИЕЙ С. В. ВОНСОВСКОГО



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

МОСКВА 1958

Френкель Яков Ильич.

Введение в теорию металлов.

Редактор А. А. Гусев.

Техн. редактор Н. Я. Мурашова.

Корректор С. Н. Емельянова.

Сдано в набор 26.XII 1957 г. Подписано к печати 18 II 1958 г. Бумага 84×108^{1/2}₃₂
Физ. печ. л. 11,5. Условн. печ. л. 18,86. Уч.-изд. л. 19,21. Тираж 8500. Т-02228.
Цена книги 11 р. 60 к. Заказ № 1268.

Государственное издательство физико-математической литературы
Москва, В-71, Ленинский проспект, 15

Первая Образцовая типография имени А.А. Жданова Московского городского
Совнархоза. Москва, Ж-54, Валовая, 28.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора к третьему изданию	8
Предисловие ко второму изданию	9
Предисловие к первому изданию	11

ЧАСТЬ I

ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕОРИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕЛ

Глава I. Электрическая теория междучастичных сил	13
§ 1. Происхождение и характер сил междоатомного сцепления	14
§ 2. Коллективизация электронов как причина химической связи	18
§ 3. Квантовые условия; соотношение между потенциальной и кинетической энергией устойчивой системы частиц	22
§ 4. Коллективизация валентных электронов при конденсации металлического пара	26
§ 5. Движение коллективизированных электронов в металлическом теле	31
 Глава II. Кинетическая природа сил отталкивания в металлических телах; плотность, сжимаемость и прочность металлов	 36
§ 1. Двухатомная модель твердого тела	37
§ 2. Характеристика сил сцепления и сил отталкивания в металлах	39
§ 3. Уравнение состояния и плотность металлов	42
§ 4. Сжимаемость и прочность металлов	46
§ 5. Поверхностное натяжение расплавленных металлов	51
§ 6. Работа выхода коллективизированных электронов из металла	54
 Глава III. Тепловое движение в твердых телах при низких температурах	 57
§ 1. Закон Дюлонга и Пти и первоначальная теория теплоемкости твердых тел при низких температурах	57
§ 2. Акустическая теория теплоемкости одномерного твердого тела (атомной цепочки)	62

§ 3. Теория теплоемкости Дебая	66
§ 4. Фононы	70
Глава IV. Распределение электронов по энергетическим уровням и их тепловая энергия	73
§ 1. Описание движения коллективизированных электронов в металле с помощью электронных волн	73
§ 2. Распределение электронов по квантованным состояниям при температуре абсолютного нуля	75
§ 3. Распределение электронов при $T > 0$	79
§ 4. Тепловая энергия коллективизированных электронов	82
§ 5. Термоэлектронная эмиссия	85
§ 6. Теплоемкость металлов, обусловленная тепловой энергией коллективизированных электронов	86
§ 7. Теплопроводность и электропроводность металлов	88
Глава V. Абсолютная величина электропроводности и теплопроводности металлов	92
§ 1. Средняя длина пробега электрона в веществе	92
§ 2. Средняя длина пробега электронов как величина, обратная коэффициенту рассеяния электронных волн	95
§ 3. Зависимость электрического сопротивления металлов от температуры и примесей	97
§ 4. Изменение электропроводности металлов при их плавлении	101
§ 5. Сверхпроводимость	103
Глава VI. Магнетизм	106
§ 1. Парамагнетизм металлов, не зависящий от температуры	107
§ 2. Основы квантовой теории ферромагнетизма	109
§ 3. Причины дробления ферромагнитного тела на домены	113
§ 4. Техническая кривая намагничивания ферромагнитных тел	117
§ 5. Теория внутреннего молекулярного поля	120

ЧАСТЬ II

ЗОННАЯ ТЕОРИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ И МЕТАЛЛОВ

Глава VII. Рассеяние рентгеновских лучей и электронов кристаллами	126
§ 1. Селективное отражение рентгеновских лучей в одномерном случае	127
§ 2. Влияние тепловых колебаний атомов на селективное отражение рентгеновских лучей	128
§ 3. Трехмерное обобщение и квантовая трактовка предыдущих результатов	130
§ 4. Неучастие коллективизированных электронов в селективном отражении рентгеновских лучей металлами	131

Глава VIII. Движение коллективизированных электронов в металлах	135
§ 1. Модель металла с невзаимодействующими электронами в периодическом силовом поле	135
§ 2. Приближенное решение задачи о движении электрона в одномерном периодическом поле	137
§ 3. Движение коллективизированного электрона в замкнутой цепочке атомов	141
§ 4. Энергия и скорость отдельных электронов в зонной теории	145
§ 5. Междузонные переходы электрона и сведение верхних зон к нижней (основной)	150
Глава IX. Зонная теория твердых диэлектриков	155
§ 1. Коллективизированные электроны в диэлектриках и электронных полупроводниках	155
§ 2. Зависимость степени коллективизации электронов в полупроводниках от температуры; роль примесей	158
§ 3. Рассеяние коллективизированных электронов и дырок в кристалле и их «самозахват»	160
§ 4. Критическое рассмотрение теории коллективизации электронов в нормальном состоянии диэлектриков	163
Глава X. Зонная теория металлов	169
§ 1. Применение зонной теории к металлам (случай двух измерений); полярная многоэлектронная модель	169
§ 2. Применение зонной теории к структуре твердых металлов и сплавов	174
§ 3. Интерметаллические сплавы с диэлектрическими свойствами	177

ЧАСТЬ III

МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ ТЕЛ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ К МЕТАЛЛАМ

Глава XI. Тепловое расширение металлов и теплопроводность их, зависящая от атомных колебаний	181
§ 1. Тепловое расширение как следствие асимметрии межатомных сил	181
§ 2. Вычисление коэффициента теплового расширения	
§ 3. Квантовая (фононная) теория теплопроводности твердых неметаллических тел	186
§ 4. Фононная и электронная теплопроводность металлов	190
Глава XII. Тепловое движение в реальных твердых телах	193
§ 1. Перемещение атомов в твердых телах	194
§ 2. Тепловая диссоциация кристаллической решетки при высоких температурах	198
§ 3. Независимое образование дырок и дислоцированных атомов	201

Глава XIII. Диффузия атомов в твердых телах	205
§ 1. Время «оседлой» жизни дислоцированного атома и дырки	205
§ 2. Средняя скорость перемещения дырок и атомов в решетке кристалла, различные механизмы перемещения атомов	210
§ 3. Коэффициент самодиффузии атомов в твердом теле	214
§ 4. Элементарный вывод уравнения самодиффузии	217
Глава XIV. Молекулярно-кинетическая теория твердых тел	220
§ 1. Плавление кристалла с точки зрения дырочного механизма	220
§ 2. Трехатомная модель кристалла и ее устойчивость	221
§ 3. Уравнение состояния трехатомной модели кристалла	224
§ 4. Неустойчивость промежуточных состояний кристаллической решетки	229
Глава XV. Теория плавления	234
§ 1. Свободная энергия твердого тела	234
§ 2. Термодинамическая теория плавления	236
§ 3. Дырочная теория жидкостей	240
Глава XVI. Молекулярно-кинетическая теория жидкого состояния	246
§ 1. Характер теплового движения атомов в жидкости	246
§ 2. Время оседлой жизни атомов жидкого тела	249
§ 3. Коэффициент самодиффузии и диффузии в жидких телах	251
§ 4. Подвижность постороннего атома в жидкости	254
§ 5. Текучесть (вязкость) жидкостей	259
§ 6. Вычисление коэффициента вязкости жидкостей	262
Глава XVII. Различные сопоставления и приложения теории	265
§ 1. Сопоставление результатов предыдущей теории с формулой Бачинского	265
§ 2. Релаксационная теория упругости аморфных тел	268
§ 3. Сопоставление феноменологической и молекулярно-кинетической теорий	273
§ 4. Применение предыдущих представлений к земному шару	275

ЧАСТЬ IV

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СПЛАВОВ

Глава XVIII. Упорядочивающиеся сплавы	279
§ 1. Упорядочивающиеся сплавы; дальний и ближний порядки в чередовании атомов	280
§ 2. Точка Кюри в случае упорядочивающихся сплавов	284

§ 3. Влияние упорядочивания сплава на его электропроводность	288
§ 4. Разупорядочение сплава и плавление однородного металла	289
Глава XIX. Распадающиеся сплавы	294
§ 1. Формальное сведение процесса распада бинарного сплава к процессу упорядочения	294
§ 2. Общие соображения о распаде бинарных сплавов	296
§ 3. Общая теория распада твердого бинарного сплава на две твердые фазы	298
§ 4. Диаграммы плавкости	303
§ 5. Растворение газов в твердых и жидких телах	308
Глава XX. Кинетика распада твердых растворов	312
§ 1. Гетерофазные флуктуации в термодинамически-равновесных системах	315
§ 2. Зародыши критических размеров в термодинамически-неравновесных системах и скорость фазовых превращений	316
§ 3. Кинетика распада пересыщенного твердого раствора	320
§ 4. Кинетика фазовых превращений	325

ЧАСТЬ V

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

Глава XXI. Хрупкая прочность металлов	329
§ 1. Дефекты кристаллической структуры как причина понижения технической прочности в сравнении с теоретической	330
§ 2. Масштабный фактор	331
§ 3. Статистическая теория прочности	333
§ 4. Теория влияния трещин на прочность	336
Глава XXII. Пластичность металлов	340
§ 1. Упрочнение и отдых	340
§ 2. Дислокации как исходные элементы пластической деформации	342
§ 3. Атомная одномерная модель движущейся дислокации (по Френкелю и Конторовой)	345
§ 4. Затухание дислокации при ее распространении	352
§ 5. Распространение двойникования как движение ориентационной дислокации и трансляционные дислокации поперечного типа	354
§ 6. Теория дислокаций в непрерывной изотропной среде	359
§ 7. Особенности пластичности металлических тел	363
§ 8. Механизм спекания металлических порошков (металло-керамика)	365

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА К ТРЕТЬЕМУ ИЗДАНИЮ

Современная физика металлов имеет весьма большое и актуальное значение, поскольку она является теоретическим базисом металловедения и металлургии. Поэтому книга, излагающая основы современной теории металлов, представляет несомненный интерес не только для специалистов физиков, но и для самых широких слоев металловедов и металлургов, а также для всех специалистов смежных естественно-научных и технических дисциплин.

Настоящая монография принадлежит перу известного советского физика Я. И. Френкеля, одного из крупнейших специалистов в области теории твердого тела и создателей современной электронной теории металлов.

Первые два издания настоящей монографии (1947 и 1950 гг.) давно разошлись, а спрос на такого рода научную литературу в стране непрерывно возрастает. Поэтому Государственное издательство физико-математической литературы и решило выпустить третье, уже посмертное издание книги Я. И. Френкеля, завоевавшей высокую оценку советских физиков и инженеров.

В выборе материала, излагаемого в монографии, в форме его изложения и в самом физическом содержании проявляется яркая творческая индивидуальность автора. Большая часть книги представляет собой изложение оригинальных теоретических исследований самого автора.

Физика металлов является быстро развивающейся наукой как в смысле открытия новых экспериментальных фактов, так и разработки новых теоретических, обобщающих физических представлений. Несмотря на это, книга Я. И. Френкеля в силу оригинальности и глубины изложения не потеряла своей свежести и актуальности и может бесспорно служить прекрасным введением для систематического и глубокого изучения современной теории твердого тела.

Редактор настоящего издания не считал возможным существенно изменять изложение автора или вносить какие-либо подробные и пространные добавления, так как это нарушило бы весь стиль и композиционную законченность монографии. Поэтому редакция книги ограничивается составлением примечаний, в которых указываются главным образом пути дальнейшего развития в тех или иных вопросах теории. Кроме того, в текст вносились исправления всех замеченных опечаток и неточностей изложения. В конце каждой главы редактор приводит небольшой список литературы по соответствующему разделу теории металлов, который не претендует на исчерпывающую полноту, а должен лишь помочь читателю, желающему ознакомиться с более подробным и математически строгим изложением того или иного вопроса теории, а также с новыми работами в области физики металлов.

С. В. Вонсовский

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

То обстоятельство, что менее чем через год после выпуска первого издания потребовалось второе, свидетельствует о том, что у наших студентов и инженеров имеется насущная потребность в книге, излагающей физическую природу металлов.

Во втором издании я сохранил в основном весь материал первого издания, местами несколько изменив его расположение и улучшив характер изложения. Кроме того, я прибавил новый материал, посвященный, во-первых, критическому рассмотрению зонной теории движения электронов и, во-вторых, теории пластической деформации кристаллов.

В первом издании вопрос о зонной теории мною был сознательно опущен, так как он мне казался недостаточно существенным для того, чтобы читателю стоило тратить труд на его изучение. Однако зонная теория получила столь широкое распространение в современной теоретической физике и столь безоговорочно принимается за основу не только в переводных, но и в новейших советских книгах, что я решил подвергнуть ее здесь критическому рассмотрению, собрав впервые воедино отдельные свои соображения по этому вопросу, высказывавшиеся мною уже ранее как письменно, так и устно.

Излагая зонную теорию по возможности более элементарным образом, стремясь сделать ее понятной широкому кругу читателей, я вынужден был грешить в ряде случаев против строгости математических выводов, добываясь при этом, однако, ясности понимания физической стороны дела. Я старался выделить на первый план физическую сущность вопроса как в тех случаях, когда задача решается математически строго, но физически неправильно, так и в тех случаях, когда правильные физические представления приходится облекать в математически элементарную, но не строгую форму.

Следует отметить, что русские ученые уже с самого начала зарождения науки о металлах особенно подчеркивали физическую сторону этой проблемы. И недаром физика металлов впервые оформилась у нас в СССР в самостоятельный раздел физики. Советская физика металлов, никогда не порывавшая с практикой, тесно связанная с советской металлургией, достигла, как известно, выдающихся результатов.

С другой стороны, формалистические тенденции западноевропейской и американской науки приводят к тому, что иностранные физики нередко прилежно разрабатывают теорию в формально-математическом направлении, мало интересуясь вопросом о том, в какой мере основы ее соответствуют действительности. Они рассматривают, например, задачу о движении электронов в периодическом силовом поле кристалла как математически интересную и красивую задачу, не замечая того, насколько схематичны и беспочвенны положенные в основу ее физические представления, не учитывающие взаимодействия электронов друг с другом. Рассматривая подобные проблемы, я старался упростить математическую сторону задачи, углубляя, вместе с тем, ее физическую сторону, порой выдвигая новые физические соображения, разработанные в математическом отношении пока еще весьма слабо.

Во второе издание этой книги впервые мною введена глава о теории пластической деформации в кристаллических телах. Несмотря на первостепенное значение этого вопроса для техники, до последнего времени физики-теоретики занимались им крайне мало. Естественно поэтому, что современная теория металлов не могла ответить на целый ряд вопросов со стороны инженеров, занимающихся механическими свойствами твердых тел. Первая попытка решения этой практически важной задачи была опубликована мною совместно с Т. А. Конторовой

в 1938 г. И только теперь, одиннадцать лет спустя, иностранные физики также включились в разработку этой, поставленной нами, проблемы.

К сожалению, теория пластической деформации находится все еще в начальной стадии развития. Потребуется большой и напряженный труд многих физиков для получения из нее всех необходимых для практики выводов.

Я. Френкель

Ленинград,
февраль 1950 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

Настоящая книга составлена по лекциям, которые были прочитаны мной в осеннем семестре 1946 г. для преподавателей и студентов V курса Metallургического факультета Ленинградского политехнического института. Лекции стенографировались; однако стенограммы пришлось в корне переделывать, а ряд глав книги был написан заново ввиду невозможности использовать соответствующие стенограммы.

Первые девять глав посвящены в основном электронной теории металлов; остальные десять глав — молекулярно-кинетической теории твердых и жидких тел — с ориентировкой преимущественно на металлические тела, хотя и без специального учета их особенностей.

Материал, представленный в предлагаемой книге, излагался мной ранее в других книгах и статьях, однако в форме, мало доступной для инженеров. Я постарался на этот раз изложить теорию возможно более простым, хотя часто и нестрогим образом.

При рассмотрении электронной теории металлов я совершенно сознательно исключил все вопросы, связанные с так называемой «зонной теорией» кристаллов, — не потому, что она является слишком сложной, а потому, что эта сложность, по моему мнению, совершенно не оправдывается значимостью получаемых результатов. Достаточно вспомнить, что электрические свойства металлов, так же как и большинство других свойств, практически на изменяются при плавлении и что к расплавленным металлам понятие о «зонах» (Бриллуэна) совершенно неприменимо. Поэтому я ограничился изложением сравнительно элементарной формы электронной теории металлов,

разработанной мной в 1924—1930 гг., включая сюда и некоторые вопросы теории ферромагнетизма.

Во второй части (гл. X — XVIII), посвященной молекулярно-кинетической теории твердых и жидких металлов, а также фазовым превращениям в металлах и сплавах, я сделал ряд заимствований из своей книги «Кинетическая теория жидкостей». Новыми в этой части являются некоторые применения теории упруго-вязких свойств жидкостей (гл. XV), гл. XVII о теории распада бинарных сплавов и о диаграммах плавкости, а также некоторые вопросы кинетики этого распада.

В заключение я хотел бы выразить свою благодарность доценту ЛПИ Л. И. Шушпанову, лекционные записки которого оказали мне большую помощь при составлении книги и который взял на себя труд сверки машинописного текста книги с оригиналом (преимущественно в виде совершенно искромсанных стенограмм) и вставки формул.

Я. Френкель

Ленинград
5 ноября 1947 г.

ЧАСТЬ I

ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕОРИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕЛ

ГЛАВА I

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ МЕЖДУЧАСТИЧНЫХ СИЛ

Прежде чем приступить к рассмотрению металлов в конденсированном, т. е. твердом, или жидком состоянии, в которых резко проявляются их характерные физические свойства, мы должны рассмотреть их свойства в газообразном состоянии, в котором специфические особенности металлов совершенно не обнаруживаются. В самом деле, металлические пары являются такими же изоляторами, как и всякие иные газы, и отличаются от последних только сравнительно малой энергией ионизации атомов (т. е. относительно малой связью валентных электронов с атомом).

В первом приближении можно считать, что металлический пар состоит из совершенно обособленных атомов, вовсе не действующих друг на друга. На самом деле, при сближении двух каких-либо атомов, т. е. при «столкновении» их друг с другом, между ними возникают более или менее значительные силы притяжения, обуславливающие резкое изменение в направлении и величине скорости их движения после столкновения по сравнению с теми же величинами до столкновения.

Эти силы, не специфические для металлических паров, но встречающиеся в равной мере и в случае других газов, например инертных элементов, называются *силами междуатомного сцепления*, поляризационными силами, или также силами Ван-дер-Ваальса, по имени голландского ученого, который впервые ввел их в теорию газов и применил к теории конденсации последних в жидкие тела.

§ 1. Происхождение и характер сил междуатомного сцепления

Как уже упоминалось выше, силы междуатомного сцепления действуют между атомами любого газа, в том числе и в металлических парах. В газообразном состоянии силы связи между частицами металла имеют совершенно такой же характер, как и силы связи между атомами инертных газов, а именно — характер притяжения, которое быстро спадает с расстоянием.

Развитие электронной теории привело к выводу, что силы междучастичного сцепления имеют в основном электрическую и, более того, *электростатическую природу*, т. е. сводятся к кулоновским силам притяжения между противоположно заряженными частицами и силами отталкивания между одноименно заряженными частицами¹⁾. Заряженными частицами являются электроны, образующие наружную оболочку атомов, и положительные ядра, вокруг которых эти электроны движутся.

Поскольку в твердых телах расстояние между двумя атомами (металла или неметалла — безразлично) не слишком мало по сравнению с размерами атома, силы сцепления между ними представляют собой равнодействующую сил притяжения между образующими их противоположно заряженными частицами, т. е. электронами, с одной стороны, и ядрами, — с другой, и сил отталкивания между одноименно заряженными частицами.

Почему силы притяжения получают при этом преобладание? Ведь общий заряд электронов в атоме равен заряду его ядра и противоположен ему по знаку, так как атом в целом нейтрален.

Общий ответ на этот вопрос сводится к следующему. Под влиянием взаимного притяжения, разноименные (т. е. противоположно заряженные) частицы несколько сближаются, вследствие чего притяжение между ними увеличивается (так как оно обратно пропорционально квадрату расстояния). Одноименные частицы при этом несколько удаляются друг от друга,

¹⁾ Силы *электрокинетические* или магнитные, действующие между атомами значительно слабее электростатических сил, и поэтому ими в первом приближении можно пренебречь. Электростатическое же взаимодействие в силу квантовой природы электронов можно рассматривать как кулоновское лишь приближенно (квазикулоновские силы). (Прим. ред.)

вследствие чего взаимное отталкивание их ослабевает. В результате силы притяжения получают перевес над силами отталкивания.

Это обстоятельство можно пояснить хорошо известным элементарным примером притяжения, которое оказывает наэлектризованное тело, например сургучная палочка, на нейтральные частицы — кусочки бумаги, бузиновые шарики и т. д.

Оно объясняется наличием в нейтральных частицах электрических зарядов обоих знаков в эквивалентных количествах. При приближении нейтрального предмета к положительно заряженному телу (кончику сургучной палочки) заряды отрицательного знака, находящиеся в этом предмете, приближаются к этому телу несколько больше, а заряды того же самого знака — несколько меньше, чем предмет в целом. На стороне тела, которое обращено к действующему заряду, появляется, таким образом, заряд противоположного знака, а на другой стороне — заряд того же самого знака. Поэтому сила притяжения возрастает, а сила отталкивания ослабевает.

В результате сила притяжения получает перевес над силой отталкивания.

Нетрудно показать, что результирующая сила притяжения заряженной частицы и частицы, нейтральной по своему суммарному заряду, оказывается обратно пропорциональной 5-й степени расстояния (а не квадрату расстояния, как сила между заряженными частицами)¹⁾.

Исходя из аналогичных соображений, легко понять, что два нейтральных тела также могут притягивать друг друга. Представим себе два нейтральных тела, состоящих каждое из двух противоположно заряженных частиц. Магнитным аналогом подобной системы представляется совокупность двух магнитов.

Два магнита могут, вообще говоря, взаимно отталкиваться или притягиваться, а зависимости от того, каким образом они обращены друг к другу одноименными полюсами или разноименными. В том случае, если они могут свободно вращаться вокруг своей оси, то они, прежде всего, поворачиваются таким образом, чтобы разноименные полюсы сблизилась, а одноимен-

¹⁾ Такая простая степенная зависимость имеет место между «точечными» зарядами, т. е. в том случае, когда линейные размеры тел малы по сравнению с расстояниями между ними. (*Прим. ред.*)

ные — удалились друг от друга. В результате этого притяжение оказывается более сильным, чем отталкивание. При благоприятной ориентации результирующее притяжение оказывается обратно пропорциональным 7-й степени расстояния.

Таким же точно образом должны действовать друг на друга два электрически нейтральных тела с пространственно разделенными зарядами, например два электрических диполя с постоянными моментами, даже в том случае, если расстояние между противоположными зарядами (полюсами) внутри каждого тела значительно меньше расстояния между этими телами. При этом величина силы взаимодействия оказывается пропорциональной электрическим моментам обоих тел (электрическим моментом тела называется произведение заряда одного из полюсов на его расстояние до другого полюса).

Наряду с описанным взаимодействием, обусловленным наличием у обоих нейтральных тел неизменных электрических моментов, одно из таких тел может притягивать другое, первоначально лишенное электрического момента, который появляется, или, как говорят, «индуцируется» в нем под влиянием электрического поля, создаваемого первым телом. Это притяжение, называемое электрической индукцией, совершенно аналогично притяжению куска железа, первоначально лишенного магнитных свойств, к постоянному магниту, который индуцирует в нем временный магнитный момент.

Тело, которое первоначально не имело магнитных свойств, намагничивается; при этом магнит и намагниченное им тело притягиваются так же, как два постоянных магнита, обращенных друг к другу противоположными полюсами.

Совершенно аналогичным образом могут возникать силы притяжения между телами, в которых скрываются электрические заряды обоих знаков. Если заряды в одном из тел по-прежнему разделены, образуя электрический диполь, то при приближении его к другому телу скрытые в последнем электрические заряды также раздвигаются, и притом таким образом, чтобы притягиваемые заряды оказались ближе к притягивающим, чем отталкиваемые.

Процесс разделения зарядов противоположного знака в нейтральном теле называется *электрической поляризацией* последнего.

При помещении неполяризованного предмета вблизи другого предмета с пространственно разделенными зарядами, т. е.

обладающего электрическим моментом, первое тело поляризуется вторым, т. е. также приобретает электрический момент. В результате оба тела притягивают друг друга. При этом силы притяжения оказываются обратно пропорциональными 7-й степени расстояния.

Мы можем теперь ответить на вопрос: почему при сближении двух атомов какого-либо вещества между ними возникает сила притяжения?

Оба атома, на первый взгляд, не имеют электрических моментов, так как составляющие их заряды представляются перемешанными даже в самых маленьких нейтральных частицах.

В действительности, когда мы имеем дело с предельно маленькими частицами, т. е. с отдельными атомами, о перемешивании противоположных зарядов не может быть речи.

Так, например, атом водорода представляет собой систему, состоящую из положительного ядра, вокруг которого на некотором расстоянии движется электрон.

Таким образом, в атоме водорода оба заряда всегда разделены. Расстояние между ними невелико, порядка 10^{-8} см, но оно все же конечно. На расстояниях от атома водорода, которые лишь немного больше его собственных размеров, этот атом действует на другую частицу, — в частности, на другой такой же атом — совершенно так же, как тело с постоянным электрическим моментом на неполяризованную частицу.

В изолированном атоме водорода центр тяжести отрицательного заряда находится в центре атома, совпадая с его ядром. Если, однако, приблизить его к другому атому водорода, то положение изменится.

Если при отсутствии первого атома электрон во втором атоме вращался равномерно по окружности с центром в ядре, то при наличии первого атома движение второго электрона будет возмущено: он будет смещаться в ту сторону, в которую действует на него результирующее поле первого атома.

Разница по сравнению с рассмотренным выше примером заключается в том, что ранее заряды поляризующей частицы считались неподвижными, здесь же один из этих зарядов (электрон первого атома) быстро вращается.

Это обстоятельство можно пояснить магнитной аналогией. Если приблизить постоянный магнит к кусочку железа, то как бы ни был ориентирован магнит, он всегда будет притягивать кусочек железа, хотя и с разной силой. Ясно, что при

вращении магнита притяжение сохранится, причем величина силы притяжения будет колебаться около некоторого значения.

Возвращаясь к атомам водорода, мы приходим к заключению, что каждый из них будет поляризовать другой таким образом, чтобы в каждый момент между этими атомами существовало некоторое притяжение.

При этом поляризация второго атома первым или первого вторым должна приводить к притяжению, подобному притяжению между быстровращающимся магнитом и кусочком мягкого (т. е. немагнитного) железа.

Ясно, что в этом процессе ни один из атомов не имеет никаких преимуществ перед другим. Каждый атом поляризуется другим атомом, так что сила притяжения между ними удваивается по сравнению со случаем поляризации одного лишь атома другим. Результирующая сила притяжения при этом должна быть обратно пропорциональна 7-й степени расстояния между ними (или, вернее, их центрами). Таким образом, если расстояние между обоими атомами увеличить в два раза, то сила их взаимного притяжения ослабевает в 128 раз. На расстоянии, в несколько раз превосходящем размеры атомов (т. е. радиусы электронных орбит), эта сила практически исчезает.

Таково происхождение сил междуатомного сцепления. Они действуют во всех случаях, когда атомы находятся достаточно близко друг к другу, но не слишком близко, т. е. так, чтобы движение электронов в этих атомах не претерпевало радикального изменения¹⁾, а испытывало только слабое возмущение. Это условие выполняется в том случае, когда расстояние между центрами атомов R достаточно велико в сравнении с размерами орбит электронов в этих атомах.

§ 2. Коллективизация электронов как причина химической связи

Что произойдет, если оба атома сблизятся друг с другом на расстояние $2R$, сравнимое с размерами электронных орбит, например несколько меньшее диаметра этих орбит $2r$?

При таком сближении атомов движение электронов должно претерпеть радикальное изменение. В самом деле, когда элек-

¹⁾ Что может привести, например, к химическому соединению атомов в новое образование — молекулу. (*Прим. ред.*)

трон, который мы приписывали первому атому, проходит через точку отрезка, соединяющего ядро первого атома с ядром второго, притяжение его ко второму ядру может стать больше притяжения к первому ядру, т. е. тому ядру, к которому он был ранее приписан.

К этому усложнению присоединяется взаимное отталкивание обоих электронов. Изменение в характере их движения не может сводиться в этом случае к взаимной поляризации обоих атомов.

Для того чтобы разобраться в характере этого изменения, мы сначала для простоты удалим один из двух электронов, оставив только один электрон на оба ядра (протона). Другими словами, рассмотрим атом водорода, находящийся под воздействием протона, т. е. ядра другого атома.

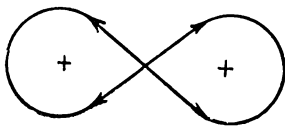


Рис. 1.

Если второй протон приблизится к первому на расстояние, несколько меньшее удвоенного радиуса невозмущенной орбиты электрона, то на своем невозмущенном пути вокруг первого протона электрон должен пройти через точку, более близкую ко второму протону, чем к первому; при этом электрон должен будет изменить свой курс и вместо того, чтобы следовать дальше вокруг первого протона, пойдет вокруг второго; затем, обогнув последний, он может вылететь за пределы сферы действия второго протона и снова обойти первый и т. д.

В результате электрон будет описывать орбиту типа восьмерки, характерной чертой которой является то, что она симметрична по отношению к обоим ядрам, т. е. по своему действию на электрон ни одно из ядер не имеет преимущества перед другим (рис. 1). Другими словами, электрон в этом случае принадлежит обоим ядрам.

Итак, мы видим, что когда расстояние между ядрами (протонами) становится сравнимым с размером невозмущенной орбиты электрона вокруг одного из них, электрон перестает принадлежать определенному ядру, а «коллективизируется», т. е. движется симметричным образом по отношению к ним обоим.

Сравнение орбиты коллективизированного электрона с восьмеркой приведено лишь для наглядности; в действительности эта орбита может быть гораздо сложнее.

В первоначальном представлении о строении молекулы водорода предполагалось, что коллективизированный электрон описывает круговую орбиту в плоскости, перпендикулярной к прямой, которая соединяет оба ядра и симметрична по отношению к ним (рис. 2).

Для того чтобы получить более правильное, хотя и менее конкретное представление о характере движения электрона в положительном ионе молекулы водорода, нужно взять то, что

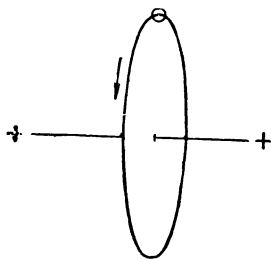


Рис. 2.

является наиболее характерным и что одинаково хорошо передается как первой моделью (восьмерки) так и второй моделью (веретена).

Этой характерной чертой их обеих является *коллективизация электрона* обоими ядрами.

Выяснив, как преобразуется характер орбиты одного электрона вокруг ядра при приближении к последнему другого ядра, мы можем понять, как преобразуется характер движения

двух электронов в случае двух атомов водорода, если свести их на достаточно малое расстояние (порядка $2r$ или меньше). В этом случае, очевидно, оба электрона должны коллективизироваться *обоими* ядрами.

Можно себе представить результирующее движение так, что оба электрона «петляют» около обоих ядер, описывая восьмерку, причем в то время, когда один электрон находится на одной половине восьмерки, другой — на другой половине (что соответствует минимуму энергии их взаимного отталкивания).

В модели рис. 2 оба электрона вращаются по одной и той же окружности в плоскости, которая делит пополам расстояние между ядрами, оставаясь в диаметрально противоположных точках этой окружности (рис. 3).

При этом расстояния между обоими ядрами ($AB=2R$) и между обоими электронами ($CD=2r$) устанавливаются такие, что:

1) сила взаимного отталкивания между ядрами уравновешивается их притяжением к обоим электронам, т. е. равняется удвоенной проекции на прямую AB силы притяжения к одному из электронов, и

2) сила притяжения, испытываемая каждым электроном со стороны обоих ядер (направленная вдоль прямой CO), уравнивается их взаимным отталкиванием и центробежной силой, обусловленной их вращением около центра окружности O .

Мы видим, таким образом, что молекула водорода (H_2) не есть совокупность двух атомов водорода, как это обычно себе представляют. Молекула (целое) представляет собой сумму частей, если подразумевать под этими частями электроны и протоны; если же иметь в виду, в качестве частей, атомы H , то молекулу нельзя рассматривать, как простую сумму их

В процессе образования молекулы, атомы, как таковые, исчезают; электроны, которые входили в состав отдельных атомов, коллективизируются и связываются с обоими ядрами.

Когда мы говорим о «междуатомных» силах связи, то пользуемся заведомо неправильной терминологией, сложившейся в то время, когда атомы мыслились, как твердые шарики.

Сейчас мы знаем, что междуатомной связи в этом смысле не существует потому, что не существует атомов, которые могли бы притягивать друг друга, оставаясь неизменными. В молекуле водорода атомов водорода нет; в ней содержатся только составные части этих атомов, т. е. два протона и два электрона.

Под энергией связи молекулы водорода следует подразумевать работу, которую нужно затратить для того, чтобы эту систему разложить на два отдельных атома. Силы, препятствующие этому, сводятся в основном к электрическим (кулоновским) силам притяжения между противоположно заряженными частицами, т. е. электронами, с одной стороны, и ядрами — с другой.

Это положение, впрочем, не совсем верно и не вполне точно. Во-первых, необходимо принять во внимание силы кулоновского отталкивания между одноименно заряженными частицами, которые, очевидно, несколько ослабляют связь, обусловленную притяжением разноименных частиц. Во-вторых,

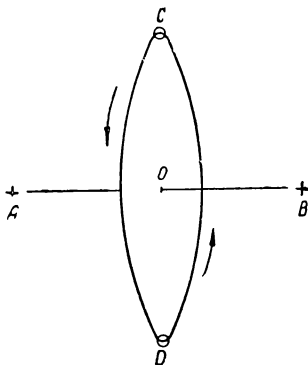


Рис. 3.

помимо статических сил притяжения и отталкивания, необходимо принимать во внимание силы инерции, обусловленные движением электронов.

В модели рис. 2, так же как и в модели Бора отдельных атомов, эти силы инерции сводятся к центробежным силам. Они играют существенную роль при определении равновесной конфигурации молекулы H_2 . Так, например, результирующая сила, испытываемая одним из электронов со стороны ядер и другого электрона и направленная к центру окружности, по которой он вращается, уравнивается центробежной силой.

Вращательное движение электрона, обуславливающее центробежную силу, соответствует кинетической энергии, которая должна учитываться наравне с потенциальной энергией при расчете энергетического баланса процесса образования молекулы водорода за счет двух атомов или разделения молекулы водорода на два атома. Эта энергия отнюдь не остается постоянной при переходе из одного состояния в другое, и играет для общего баланса весьма существенную роль¹⁾.

§ 3. Квантовые условия; соотношение между потенциальной и кинетической энергией устойчивой системы частиц

При попытке уточнить модель типа рис. 2 и вычислить энергию ее образования из двух атомов водорода мы сталкиваемся с одним существенным затруднением, а именно, с произвольностью масштаба этой модели, т. е. ее линейных размеров, так же, впрочем, как и с произвольностью масштаба самих атомов.

¹⁾ Следует обратить внимание читателя на то обстоятельство, что приведенная выше наглядная картина химической связи в молекуле не учитывает специфических квантовых свойств электрона, которые играют существенную роль, например, в случае гомеоплярной связи. Эти свойства обуславливают более сложный характер электростатического взаимодействия между электронами атомов. Наряду с квазикулоновскими силами появляются силы некулоновского типа, которые обычно называют «обменными» и которые являются прямым следствием особых свойств симметрии волновой функции системы двух или более электронов (а именно, ее антисимметричности относительно перестановки пространственных и спиновой координаты любой пары электронов). «Обменное» электрическое взаимодействие, кроме того, существенно зависит от взаимной ориентации спинов электронов в системе и обладает свойством спинового насыщения. (*Прим. ред.*)

Так, например, в случае водородного атома движение электрона вокруг ядра происходит таким образом, что электрическая сила притяжения уравнивается центробежной силой.

Это соотношение выражается формулой

$$\frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r},$$

где $\pm e$ — заряды протона и электрона, m — масса электрона, v — его скорость (протон, ввиду его относительно весьма большой массы, считается неподвижным).

Это равенство представляет собой соотношение между скоростью электрона v и радиусом его орбиты r , оставляя абсолютные значения их, и, в частности, размеры атома, совершенно неопределенными.

Требуемое для полной определенности второе соотношение между v и r вытекает из волновой природы электронов и согласно волновой, или квантовой, механике сводится к следующему.

С движением электрона связано распространение особого рода волн¹⁾, длина которых λ находится в определенном соотношении со скоростью движения электрона v .

Это соотношение выражается в общем случае формулой

$$mv = \frac{h}{\lambda},$$

где $h = 6,55 \cdot 10^{-27}$ эрг·сек — постоянная Планка.

Для устойчивости электронной орбиты необходимо, чтобы длина ее $2\pi r$ была бы равна или кратна длине волны, т. е. чтобы

$$2\pi r = n\lambda,$$

где n — целое число (1, 2, 3, ...).

¹⁾ Не следует представлять себе, однако, что эти волны существуют «рядом» с электроном как «частицей». Электрон, как и всякая другая микрочастица, является сложным материальным образованием, в котором в какой-то мере сосуществуют диалектически противоречивые волновые и корпускулярные свойства, которые лишь весьма приближенно описываются классическими понятиями волны и частицы, сформировавшимися на основе изучения более грубых макроскопических явлений. (Прим. ред.)

Подставляя сюда предыдущее выражение для λ , получаем известную формулу квантовой теории атомов, а именно:

$$mvr = \frac{h}{2\pi} n,$$

определяющую «устойчивые» или «квантованные» орбиты электрона как такие, для которых момент его количества движения равен или кратен величине $\frac{h}{2\pi}$ ¹⁾.

Комбинируя соотношение, вытекающее из рассмотрения сил, характеризующих равновесие системы, с этим условием, получаем для целых значений n ряд различных по размерам и энергиям состояний атома. При этом «нормальным» состоянием — с наименьшими размерами и наиболее прочной связью электрона в атоме — является состояние, соответствующее наименьшему значению квантового числа n , т. е. $n = 1$. Это состояние называют «одноквантовым», состояние с $n = 2$ — двухквантовым, и т. д.

Аналогичные соображения относятся к модели молекулы, которую мы рассматривали выше²⁾.

Вводя дополнительное условие, чтобы длина орбиты электрона $2\pi r$ равнялась длине волны λ , соответствующей по формуле де Бройля скорости движения электрона, мы получаем модель минимальных размеров, относящуюся к нормальному состоянию молекулы водорода.

Размер этот имеет для молекулы такой же порядок величины (около 1 ангстрема, т. е. 10^{-8} см), как и для отдельного атома.

Следует обратить внимание на соотношение, которое получается из общего условия равновесия рассматриваемой (боровской) модели атома водорода.

В том случае, когда центробежная сила $\frac{mv^2}{r}$ уравнивает электрическую силу притяжения $\frac{e^2}{r^2}$, кинетическая энер-

¹⁾ Из этого соотношения и равенства сил притяжения и отталкивания находим значения для радиусов возможных «орбит» $r_n = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e^2}$.
(Прим. ред.)

²⁾ См. примечание редактора в конце § 2. (Прим. ред.)

гия электрона $\frac{1}{2}mv^2$, взятая со знаком — (минус), оказывается равной $-\frac{e^2}{2r}$, т. е. половине его потенциальной энергии по отношению к ядру (протону).

Обозначая кинетическую энергию $\frac{1}{2}mv^2$ через L , а потенциальную энергию через $U = -\frac{e^2}{r}$, получаем соотношение

$$2L = -U.$$

Это соотношение можно переписать в следующем виде:

$$W = L + U = -L.$$

Оно обозначает, что полная энергия электрона W при наличии динамического равновесия, равна по величине и противоположна по знаку его кинетической энергии. Можно показать, что этот результат обобщается на любую систему заряженных частиц. А именно, динамическое равновесие заряженных частиц, которые действуют друг на друга по закону Кулона, имеет место лишь в том случае, если общая энергия системы равна ее кинетической энергии с обратным знаком.

Другими словами, для того чтобы оторвать электрон от атома, или в общем случае для того, чтобы «разорвать» рассматриваемую систему на отдельные частицы, нужно удвоить ее кинетическую энергию. При этом общая энергия становится равной нулю:

$$W + L = 0.$$

Это значит, что частицы образующие систему, удалены друг от друга на бесконечное расстояние и имеют скорость, равную нулю.

Если суммарная энергия уменьшается, т. е. если система переходит в состояние с меньшей энергией (например, при конденсации металлического пара), то кинетическая энергия образующих ее заряженных частиц — и в первую очередь электронов — возрастает.

Этот результат на первый взгляд кажется несколько странным; в случае атома водорода он сводится к тому, что при уменьшении расстояния электрона от ядра скорость движения электрона должна увеличиваться. Совершенно аналогичное соотношение известно в астрономии: чем ближе планета к Солнцу, тем быстрее она движется.

§ 4. Коллективизация валентных электронов при конденсации металлического пара

После предыдущих предварительных замечаний мы можем перейти к вопросу об образовании металла — жидкого и твердого — из металлического пара.

Процесс этот аналогичен процессу образования молекул из отдельных атомов, если металлическое тело рассматривать как гигантскую молекулу.

Необходимо, впрочем, заметить, что конденсация пара не всегда аналогична образованию химического соединения. Например, при конденсации *аргона* или какого-либо другого инертного газа, дело сводится лишь к сближению атомов, причем расстояние между ними, при котором они образуют устойчивую систему, остается еще достаточно большим по отношению к их размерам. Поэтому движение электронов в каждом из этих атомов изменяется сравнительно незначительным образом, а именно так, как указывалось вначале, когда говорилось о происхождении сил межуатомного сцепления. Силы, которые связывают атомы *аргона* или *гелия* в жидком и твердом состоянии, — это те же самые силы межуатомного сцепления, которые действуют и в газообразном состоянии. Никакой коллективизации электронов при сближении атомов инертных газов не происходит. Атомы остаются обособленными друг от друга и лишь взаимно поляризуются¹⁾.

Совершенно так же обстоит дело при конденсации молекулярных газов, вроде азота или кислорода: молекулы (N_2 или O_2) сохраняют обособленность, и связь между ними осуществляется за счет сил межуатомного сцепления, обусловленных их взаимной поляризацией.

Однако при конденсации металлического пара электроны утрачивают связь с отдельными атомами и обобществляются ими или, вернее, положительными ионами, которые остаются от них при отделении наружных «валентных» электронов.

Таким образом, связь атомов в твердом или жидком металле основывается на коллективизации наружных электронов и потому аналогична химической связи.

¹⁾ Здесь опять следует подчеркнуть, что квантовая специфика микрочастиц обуславливает особые свойства жидкостей и кристаллов, особенно в области очень низких температур [жидкого водорода ($20^\circ K$) и жидкого гелия ($4^\circ K$)]. Наиболее ярким примером «квантовой» жидкости является жидкий гелий II. (*Прим. ред.*)

Непосредственным основанием для этого представления служит *электропроводность* металлов — наиболее типичное, характерное их свойство.

Электропроводностью обладают и некоторые другие неметаллические тела, в особенности при высокой температуре. Но при низкой температуре она исчезает. От чего она зависит?

Еще в конце прошлого столетия была высказана мысль, что электропроводность металлов зависит от наличия «свободных» электронов, способных перемещаться по всему объему металла.

Эта подвижность электронов, их способность перемещаться внутри металла на любые расстояния, составляет характерную черту твердых и жидких металлических тел¹⁾. Представление о свободных электронах справедливо, поскольку имеется в виду перемещение их в пределах объема, занимаемого металлом.

Мы знаем, однако, что эти электроны могут вырываться из металла наружу только при высоких температурах, порядка тысячи градусов и выше, путем своеобразного «испарения», образующего сущность электронной эмиссии из нагретых металлических тел. Таким образом, электроны *связаны* со всем коллективом атомов металла, но не связаны с отдельными атомами. Другими словами, электроны внутри металла коллективизированы подобно тому, как они коллективизированы в молекуле водорода. Однако если в последнем случае мы имеем всего лишь два ядра и два электрона, металл (твердый или жидкий) состоит из громадного количества ядер или, вернее, положительных ионов и такого же или в два-три раза большего количества валентных электронов, которые в процессе конденсации металлического пара подвергаются коллективизации и могут свободно перемещаться в пределах всего металла.

Эта коллективизация электронов приводит вместе с тем к *образованию связи между системой атомов* — или, точнее, положительных ионов, которые остаются от атомов при отделении от них наружных электронов, — подобно тому, как коллективизированные электроны в молекуле водорода обеспечивают связь между обоими ядрами.

¹⁾ В металлических парах она отсутствует, так что в этом отношении металлы в газообразном состоянии не отличаются от других веществ.

Следует подчеркнуть, что при конденсации металлического пара, коллективизации подвергаются не все электроны, а лишь наименее прочно связанные «наружные» или «валентные» электроны.

В атоме, содержащем много электронов, последние, как известно, распределяются вокруг ядра своеобразными «слоями» или «оболочками». Число мест в каждом слое ограничено. Это вытекает из более тонких соображений квантовой теории, в которые здесь нет возможности вдаваться¹⁾). В первом слое, так называемом одноквантовом²⁾), помещаются два электрона; при переходе от гелия к атому с большим числом электронов начинает заполняться второй слой, в котором помещаются восемь электронов, затем третий слой и т. д.

Увеличение числа электронов в атоме связано с увеличением заряда его ядра (так как атом в целом остается нейтральным). Это увеличение не сопровождается, однако, расширением атома, т. е. систематическим возрастанием его размеров, так как увеличение положительного заряда атомного ядра вызывает сжатие его внутренних оболочек, так что размеры орбит вновь присоединяющихся электронов, размещающихся в наружных слоях, остаются без существенного изменения.

Таким образом, размеры различных атомов, поскольку они определяются размерами орбит наружных, наименее прочно связанных электронов, оказываются приблизительно одинаковыми, тогда как внутренние электроны, движущиеся ближе к ядру атома, связываются с этим ядром все прочнее и прочнее.

Коллективизация электронов, которая происходит при конденсации металлического пара, относится только к наиболее слабо связанным *наружным* или «валентным» электронам.

Рассмотрим простейший металлический атом *лития* (Li). Его структура такова: положительный заряд ядра в три раза больше, чем заряд электрона. Вокруг этого ядра электроны движутся следующим образом: вблизи ядра два электрона, движущихся по одноквантовым орбитам ($n = 1$), образуют первый ярус, а один электрон, движущийся на большем расстоянии от ядра по двухквантовой орбите, занимает первое место во втором ярусе.

¹⁾ Это условие ограничения возможного числа электронов в различных квантовых состояниях носит название принципа Паули. (Прим. ред.)

²⁾ То есть в электронной оболочке атома гелия. (Прим. ред.)

Размеры орбиты этого «наружного» электрона значительно больше, чем у обоих внутренних, и соответственно этому энергия его связи с атомом оказывается значительно меньше.

В парах лития атомы лишь сравнительно редко сталкиваются друг с другом, т. е. сближаются на расстояния, сравнимые с размерами орбит наружных электронов. При каждом подобном «парном» столкновении может произойти коллективизация обоих наружных электронов, в результате чего образуется молекула Li_2 . Такие молекулы на самом деле существуют в небольшом количестве в парах лития и могут быть обнаружены спектроскопическим путем. В этих молекулах оба наружных электрона коллективизированы примерно таким же образом, как оба электрона в молекуле водорода, тогда как внутренние электроны остаются связанными с соответствующими положительными ядрами.

Рассматривая молекулу водорода, мы обращали внимание главным образом на силы, которые действуют на электроны со стороны положительных ионов. Мы должны теперь рассмотреть более внимательным образом те силы, которые положительные ионы испытывают со стороны электронов.

В случае двухатомной молекулы типа H_2 или Li_2 мы получаем, пользуясь моделью восьмерки, следующую картину.

В то время, когда один из электронов находится в области, заключенной между обоими ядрами, он тянет их навстречу друг другу, преодолевая их взаимное отталкивание, если только расстояние между ними не слишком мало.

Силы притяжения, при большом расстоянии превышающие силы отталкивания (чисто кулоновские), при меньших расстояниях становятся недостаточными; промежуточная область между обоими ядрами (ионами) становится все меньше и меньше, электроны все реже и реже попадают в нее, проводят в ней все меньшую и меньшую долю времени и не могут компенсировать сил отталкивания ядер¹⁾.

Мы видим, таким образом, что при достаточном (но не слишком большом!) сближении атомов коллективизированные электроны стягивают друг к другу оставшиеся ионы, уравни-

¹⁾ С точки зрения «веретенообразной» модели (рис. 2) тот же результат обуславливается уменьшением продольной составляющей сил притяжения, оказываемых электронами на положительные ядра, при сближении последних на расстояния R , малые в сравнении с радиусом электронного «веретена» r .

вешивая их взаимное отталкивание, т. е. удерживая их на определенных «равновесных» расстояниях друг от друга.

Процесс конденсации металлического пара представляет собой, следовательно, аналог процесса химического соединения, так как силы связи между атомами в металле по своей природе сходны с обычными химическими силами, связывающими, например, оба атома в молекуле водорода.

Особенность химических сил, характеризующих металлическую связь, заключается в отсутствии *насыщения*, характеризующего обычные химические силы и определяемого *валентностью* соответствующих атомов.

В обычных химических соединениях число атомов, которые можно присоединить друг к другу, является ограниченным. Различные элементы характеризуются своей валентностью, которая определяется числом атомов, могущих соединиться с себе подобными в одну молекулу. Эта валентность, которая существует и для металлов при их химическом соединении, например с кислородом или другими неметаллическими элементами, совершенно не сказывается на присоединении металлических атомов друг к другу.

Так, например, Li ведет себя при соединении с металлами как одновалентный металл, дает окисел Li_2O или гидрид LiH . Это, однако, не мешает ему образовывать кристалл, состоящий из сколь угодно большого числа атомов Li.

Особенности металлических элементов по сравнению с остальными (неметаллическими) могут быть сведены к одному существенному признаку, а именно, к сравнительно слабой связи внешних электронов, называемых «валентными». Это обстоятельство приводит к полной коллективизации их при сближении атомов друг с другом, а также к тому, что положительные ионы удерживаются коллективизированными электронами в сближенных состояниях.

Силы, связывающие атомы в жидком или твердом металле, представляют собой не что иное, как силы кулоновского¹⁾ притяжения между положительными ионами, остающимися за вычетом наружных электронов, и наружными коллективизированными электронами.

¹⁾ Точнее, электростатического притяжения, ибо в силу квантовой природы электронов, как уже указывалось выше, кулоновское притяжение не исчерпывает всего электрического взаимодействия, в которое включаются еще обменные и другие силы. (*Прим. ред.*)

§ 5. Движение коллективизированных электронов в металлическом теле

С точки зрения электронной теории, металлическое тело — твердое или жидкое — состоит из положительных ионов, погруженных в среду, образованную коллективизированными электронами.

Эти электроны двигаются между атомами, обеспечивая связь между ними (точнее, между положительными ионами).

Подобно тому как в молекуле Li_2 валентные электроны, находящиеся в промежутках между атомами, стягивают последние друг к другу, так же точно в куске металла положительные ионы, остающиеся за вычетом наружных электронов, подвергшихся коллективизации, стягиваются друг к другу этими самыми электронами, когда последние проскакивают между ними.

Электропроводность металла, обусловленная коллективизацией валентных электронов, и металлическая связь, обеспечиваемая этими коллективизированными электронами, представляют собой две стороны одной и той же медали.

Связь валентных электронов в отдельных атомах, вообще говоря, тем меньше, чем меньше число электронов в наружном слое.

Если в верхнем слое имеется один электрон (литий, натрий), то он притягивается зарядом иона, равным единице. Сила притяжения в этом случае мала. При наличии двух электронов в наружном слое (бериллий, магний) положительные ионы имеют двойной заряд. При этом каждый из двух электронов притягивается в два раза большей силой, чем один электрон в одновалентном атоме.

В трехвалентном атоме (алюминий) имеются три наружных электрона; при этом заряд иона в три раза больше, чем у одновалентного атома.

Естественно, что с увеличением числа электронов (при одновременном увеличении заряда положительного иона) сила притяжения электронов увеличивается и радиус орбиты уменьшается, в результате чего прочность связи возрастает.

Наиболее типичным металлом является одновалентный металл, атом которого содержит в наружном слое лишь один электрон.

По мере перехода к элементам с большим числом электронов в наружном слое связь этих электронов в соответствующую

щих атомах увеличивается. Условия коллективизации электронов при сближении атомов ухудшаются, так как размеры наружных орбит электронов сокращаются.

Если не пытаться детально представить себе характер движения электронов, то картина строения металлического тела (жидкого или твердого) сводится к следующему.

Металл состоит из положительных ионов, которые плавают в отрицательной жидкости, образованной коллективизированными электронами. Эта жидкость не только заполняет все промежутки между атомами, но даже отчасти проникает во внутренние зоны их.

Этим основным принципом определяется в значительной степени и кристаллическое строение металлов в твердом состоянии.

Большинство металлов кристаллизуется в гранецентрированной кубической системе или в гексагональной системе компактно упакованного типа. Атомы располагаются в них, как шарики одинакового радиуса, спрессованные внешними силами, причем каждый шарик окружается 12 соседними.

Притяжение ионов электронной жидкостью, которая их омывает, эквивалентно внешнему давлению, которому подвергались бы ионы. При таких условиях наиболее выгодным расположением представляется гексагональное и гранецентрированное кубическое.

Следует, впрочем, отметить, что одновалентные щелочные металлы имеют объемноцентрированную кристаллическую решетку с координационным числом 8 (каждый атом окружен восемью соседями). Причина этого обстоятельства до сих пор не выяснена¹⁾.

Движение коллективизированных электронов от атома к атому в металле, при отсутствии внешних электрических сил, имеет беспорядочный характер, так же как тепловое движение,

¹⁾ Рентгеноструктурные исследования кристаллов натрия и лития в области низких температур (до 4° K) показали [см., например, S. Barrett, Phys. Rev. 72, 245 (1947) и В. И. Хоткевич, ЖТФ 22, 474 (1952 г.)], что равновесная структура их становится также компактно упакованного типа — гексагональная или гранецентрированная кубическая. Существующая при комнатных температурах менее плотно упакованная объемноцентрированная кубическая структура является структурой «высокотемпературной» фазы этих металлов, энергетическая выгодность которой имеет место лишь при достаточно интенсивном тепловом движении электронов и ионов. (*Прим. ред.*)

но это — единственная черта сходства его с тепловым движением.

Скорость движения частиц при тепловом движении зависит от температуры, тогда как скорость движения коллективизированных электронов в металле ничего общего с температурой не имеет; это явствует хотя бы из того обстоятельства, что тепловое движение останавливается при температуре абсолютного нуля¹⁾, движение же коллективизированных электронов остановиться не может, как не может остановиться движение электронов в отдельном атоме или молекуле.

Более того, можно сказать, что при конденсации металлического пара скорость движения коллективизированных электронов увеличивается.

В самом деле, как уже указывалось выше, полная энергия системы электронов и положительных ионов равна кинетической энергии электронов²⁾, взятой с обратным знаком.

При конденсации металлического пара выделяется скрытая теплота конденсации (соответствующая энергии химического соединения); таким образом, полная энергия уменьшается. При этом кинетическая энергия электронов должна возрастать. В самом деле, до коллективизации каждый валентный электрон был связан с определенным ионом. Теперь, после коллективизации, этот электрон испытывает притяжение не только со стороны одного иона, но со стороны нескольких. Сила притяжения возрастает, а вместе с тем возрастает и средняя скорость движения электрона. Соответствующее увеличение кинетической энергии может достигать десятка процентов.

В старой теории металлов предполагалось, что кинетическая энергия свободных электронов определяется обычной формулой кинетической теории газов, т. е. равна $\frac{3}{2} kT$, где T — абсолютная температура, а k — постоянная Больцмана.

Это представление неверно. Во-первых, электроны, о которых идет речь, являются коллективизированными, т. е. способными к свободному передвижению *только внутри* образо-

¹⁾ Если не учитывать так называемых нулевых колебаний ионов, являющихся прямым следствием квантовой природы микрочастиц (см. также примечание редактора на стр. 26). (*Прим. ред.*)

²⁾ При этом предполагается, что кинетической энергией ионов можно полностью пренебречь, поскольку масса ионов очень велика по сравнению с массой электронов. (*Прим. ред.*)

ванного атомами коллектива. Во-вторых, их кинетическая энергия ничего общего с температурой не имеет; она не является тепловой по своему характеру¹⁾. Это не мешает тому, что при повышении температуры энергия электронов увеличивается, хотя и очень медленно.

Зависимость ее от температуры T иллюстрируется кривой (рис. 4). При достаточно высокой температуре эта кривая асимптотически приближается к классической прямой $\frac{3}{2}kT$.

Температура, выше которой энергия электрона достаточно точно выражается этой классической формулой, имеет порядок

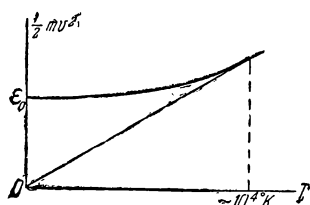


Рис. 4.

нескольких десятков тысяч градусов²⁾. Только при таких температурах движение коллективизированных электронов приобретает такой же характер, как и у частиц какого-либо обычного газа.

Это обстоятельство связано с тем, что средняя кинетическая энергия электронов при абсолютном нуле температуры имеет та-

кую величину, которую она по классической формуле имела бы при температуре порядка нескольких десятков тысяч градусов.

Кинетическая энергия коллективизированного электрона в металле имеет порядок нескольких электронвольт (эв)³⁾, тогда как энергия $\frac{3}{2}kT$ при комнатной температуре ($T \approx 300$) составляет примерно 0,03 эв .

Таким образом, кинетическая энергия электрона в металле при комнатной температуре в 100 раз больше, чем кинетическая энергия, которую имеют частицы обыкновенного газа (например воздуха). Ясно, что при таких условиях температура не может влиять существенным образом на энергию движения

¹⁾ В случае электронного газа большой плотности эффект «нулевой» энергии оказывается весьма значительным и существенно уменьшает влияние теплового движения электронов на общий характер их поведения в металле. (Прим. ред.)

²⁾ Для случая электронного газа с достаточно высокой плотностью; см. ниже, гл. IV. (Прим. ред.)

³⁾ При этом под «электронвольт» подразумевается кинетическая энергия, приобретаемая электроном при прохождении падения потенциала в 1 вольт.

электронов. И только при температуре в 100 раз большей, нежели комнатная, зависимость энергии движения электронов от температуры становится заметной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, Электрическая теория твердых тел, 1924.
 2. Я. И. Френкель, Теория твердых и жидких тел, ОНТИ, 1934.
 3. Э. Ферми, Молекулы и кристаллы, ИЛ, 1947.
 4. М. Г. Веселов, Элементарная квантовая теория атомов и молекул, Гостехиздат, 1955.
 5. В. Юм-Розери, Электроны и металлы, Metallurgizdat, 1949.
 6. Я. С. Уманский, Б. Н. Финкельштейн и М. Е. Блантер, Физические основы металловедения, Metallurgizdat, 1949.
 7. Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, Гостехиздат, 1957.
 8. Р. Пайерлс, Квантовая теория твердых тел, ИЛ, 1957.
 9. М. Борн и Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, 1958.
-

ГЛАВА II

КИНЕТИЧЕСКАЯ ПРИРОДА СИЛ ОТТАЛКИВАНИЯ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕЛАХ; ПЛОТНОСТЬ, СЖИМАЕМОСТЬ И ПРОЧНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

Рассмотрим теперь конденсированное состояние металлических тел с количественной точки зрения, т. е. найдем «уравнение состояния», которым оно характеризуется. Прототипом подобных «уравнений состояния» является уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT,$$

связывающее давление тела (p) с его объемом (V) и температурой (T). Это уравнение претендует на правильное описание свойств тела не только в газообразном состоянии ($V \gg b$ и $p \gg \frac{a}{V^2}$), но также и в жидком состоянии, исходя из предположения, что второе представляет собой, в принципе, непосредственное продолжение первого и что причина наблюдаемой при некоторых условиях прерывности процесса конденсации заключается в неустойчивости промежуточных состояний.

Мы ограничимся более скромной задачей, сводящейся к установлению зависимости между объемом (V) металлического тела в твердом (кристаллическом) состоянии и внешним давлением (p), которому оно подвергается при абсолютном нуле температуры ($T = 0$). Результаты, которые мы при этом получим, сохраняют, впрочем, свое значение и при температурах, отличных от абсолютного нуля, но малых в сравнении с температурой T_0 , являющейся мерой средней энергии электронного газа $\frac{1}{2} \overline{mv^2}$ при $T = 0$, т. е. связанной с этой энергией классической формулой $\frac{3}{2} kT_0 = \frac{1}{2} \overline{mv^2}$. Как уже указы-

валось выше, температура T_0 измеряется несколькими десятками тысяч градусов, так что при $T \ll T_0$ влиянием температуры на среднюю кинетическую энергию можно пренебречь.

Прежде чем устанавливать зависимость V от p , мы рассмотрим аналогичную зависимость для *двухатомной модели* любого твердого тела, т. е. для молекулы, образованной двумя одинаковыми атомами. При этом объем V мы заменим длиной молекулы R (т. е. расстоянием между центрами обоих атомов), а отрицательное давление ($-p$) — внешней растягивающей силой F .

§ 1. Двухатомная модель твердого тела

При увеличении длины молекулы R на dR сила F совершает внешнюю работу FdR за счет уменьшения потенциальной энергии W рассматриваемой модели.

Мы имеем, таким образом: $FdR = -dW$ или

$$F = -\frac{dW}{dR}. \quad (1)$$

Отсюда видно, что определение зависимости F от R сводится к установлению зависимости W от R .

Общий характер этой зависимости явствует из следующих соображений. При очень больших значениях R оба атома практически не взаимодействуют друг с другом, так что энергию их можно считать постоянной и равной нулю. При уменьшении R между ними возникает сила притяжения, чему соответствует уменьшение W и отрицательные значения силы F . При некотором расстоянии $R = R_0$ энергия W достигает минимального значения, которое соответствует $F = 0$, причем дальнейшее уменьшение R должно сопровождаться возрастанием W , т. е., следовательно, должно соответствовать положительным значениям силы F . При $R \rightarrow 0$ последняя должна возрастать до бесконечности, так же как и W .

Эти зависимости иллюстрируются графически кривыми (рис. 5), причем сплошная кривая изображает энергию W , а пунктирная — силу F . Обе кривые имеют сходный вид, характеризуемый горизонтальной асимптотой ($W = 0$, или $F = 0$) при $R \rightarrow \infty$ и вертикальной — при $R \rightarrow 0$.

Минимум кривой $F(R)$ представляет собой, с точностью до знака, максимальное усилие, которое может выдержать

рассматриваемая модель при ее растяжении. Заметим, что этот минимум соответствует точке перегиба $R=R_1$ кривой $W(R)$.

При достаточно больших значениях R (по сравнению с радиусами атомов), сила F сводится к притяжению, характеризующему силы Ван-дер-Ваальса, изменяясь по степенному закону вида $F = -\frac{\text{const}}{R^7}$ (что соответствует $W = -\frac{\text{const}}{R^6}$)¹⁾. Дальнейшее уменьшение R сопровождается коллективизацией

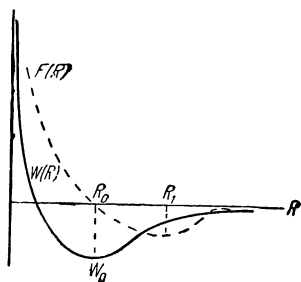


Рис. 5.

валентных электронов и образованием химической связи, энергия которой измеряется величиной W_0 (или $-W_0$) при $R=R_0$. При дальнейшем сближении обоих атомов (или, вернее, их центров) между ними начинают действовать силы отталкивания, быстро возрастающие с уменьшением R .

Эта смена притяжения отталкиванием может быть описана путем представления полной энергии $W(R)$ в виде суммы двух членов,

из которых один (отрицательный) изображает энергию сил притяжения, а другой (положительный) — энергию сил отталкивания (по предположению *монотонно* возрастающих при уменьшении R от ∞ до 0). Наиболее просто каждый из этих членов представляется *степенной* функцией R , так что для полной энергии получается выражение вида

$$W(R) = -\frac{a}{R^m} + \frac{b}{R^n}, \quad (2)$$

где a и b — положительные константы, причем $m < n$. Последнее неравенство означает, что силы отталкивания изменяются с R быстрее, чем силы притяжения, перегоняя последние при малых значениях R и, наоборот, уступая им место при больших.

Границей между областью преобладания тех и других является точка R_0 , соответствующая минимуму W и опреде-

¹⁾ Строгое обоснование этого см., например, в монографии Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица «Квантовая механика», часть I, § 86, Гостехиздат, 1948 г. (Прим. ред.)

ляемая формулой

$$\frac{ma}{R_0^{m+1}} = \frac{nb}{R_0^{n+1}},$$

т. е.

$$R_0 = \left(\frac{nb}{ma} \right)^{\frac{1}{n-m}} \quad (2a)$$

§ 2. Характеристика сил сцепления и сил отталкивания в металлах

Разложение энергии W на сумму двух частей, соответствующих в отдельности притяжению или отталкиванию, не имеет, вообще говоря, физического смысла. В случае металлических тел, оно, однако, приобретает подобный смысл, по крайней мере, приближенным образом. А именно, в этом случае при $m=1$ первый член в формуле (2) представляет собой, как мы сейчас увидим, потенциальную энергию сил кулоновского притяжения между положительными ионами и коллективизированными электронами, а второй член — при $n=2$ — энергию сил отталкивания, обусловленных *движением* этих электронов.

Начнем с первого члена. Как было показано в первой главе, металл в конденсированном состоянии представляет собой совокупность положительных ионов, плавающих в отрицательной жидкости, образованной коллективизированными электронами. Эти электроны распределяются в промежутке между ионами более или менее равномерным образом, образуя нечто вроде отрицательной решетки, подобно тому, как это имеет

место в ионных кристаллах NaCl , где отрицательные заряды сосредоточены на атомах хлора. Заметим, что в случае кубической гранецентрированной решетки, в которой кристаллизуется большая часть металлов, решетка, образованная междоузлиями, также имеет характер кубической гранецентрированной; в совокупности обе решетки образуют обыкновенную кубическую решетку, в которой положительные ионы чередуются в шахматном порядке с отрицательными.

Отсюда следует, что в случае металлического тела энергия кулоновского взаимодействия какого-либо положительного иона со всеми окружающими его зарядами может быть выражена, в зависимости от расстояния R между соседними положительными ионами, формулой того же вида, как и в случае ионной

решетки, в которой ионы противоположного знака расположены на расстоянии $\frac{1}{2}R$ друг от друга, а именно:

$$u = -\frac{\alpha e^2}{R}, \quad (3)$$

где e — заряд одного иона, а α — численный коэффициент порядка 1 («константа Маделунга»).

В случае кубической ионной решетки типа NaCl, электрическая энергия какого-либо иона выражается формулой

$$u = -\frac{1,7e^2}{d},$$

где d — расстояние между соседними ионами противоположного знака, равное $\frac{R}{2}$.

Если, следовательно, фактическое — более или менее равномерное — распределение электронов между положительными ионами заменить сосредоточенным распределением, соответствующим концентрации электронов в междоузлиях решетки положительных ионов, то для коэффициента α в формуле (3) получается значение

$$\alpha = 3,4.$$

Электрическая энергия в металлической решетке характеризует силы междучастичного сцепления, обусловленные коллективизацией валентных электронов.

Электрические силы сцепления должны при некотором значении $R=R_0$ уравниваться силами отталкивания совершенно иного происхождения. Нетрудно убедиться, что этими силами являются *силы инерции*, обусловленные *движением* коллективизированных электронов, — точнее, изменением направления этого движения при отражении электронов от поверхности металла. Иными словами, роль сил отталкивания в металлическом теле играет *давление*, создаваемое коллективизированными электронами — совершенно подобно тому, как это имеет место в обычных газах.

Давление газа определяется через его объем V , число частиц N и среднюю кинетическую энергию одной из них $\frac{1}{2}m\bar{v}^2 = \epsilon$ известной формулой кинетической теории газов:

$$pV = \frac{1}{3} N m \bar{v}^2 = \frac{2}{3} N \epsilon.$$

Полагая здесь $\varepsilon = \frac{3}{2} kT$, мы приходим к формуле Клапейрона $pV = NkT$, представляющей собой уравнение состояния обычных газов.

Как мы знаем, однако, энергия беспорядочного движения *электронов* в металлическом теле (твердом или жидком) от температуры практически не зависит — вплоть до температур порядка десятка тысяч градусов¹⁾. Поэтому и производимое ими давление в области обычных температур может зависеть *только от объема*.

Для определения характера этой зависимости заметим, что общая кинетическая энергия коллективизированных электронов E равна произведению $N\varepsilon$. Таким образом, предыдущая формула может быть переписана в виде

$$pV = \frac{2}{3} E. \quad (4)$$

Если предположить, что внешняя работа, производимая электронами при увеличении объема металла на dV , совершается за счет их кинетической энергии, то мы приходим к уравнению

$$pdV = -dE.$$

Полагая здесь $p = \frac{2}{3} \frac{E}{V}$, согласно (4), и интегрируя, получаем:

$$\ln(V^2 E^3) = \text{const},$$

т. е.

$$E = \frac{\text{const}}{V^{2/3}}. \quad (5)$$

Это соотношение представляет собой не что иное, как закон адиабатического сжатия (или расширения) газов. В то время, однако, как в случае обычных газов адиабатическое сжатие сопровождается нагреванием, а адиабатическое расширение — охлаждением, температура газа, образованного коллективизированными электронами, остается при изменении объема металла *равной нулю*.

Так как число электронов остается при этом также неизменным, то (средняя) кинетическая энергия отдельных элек-

¹⁾ Подробнее об этом см. гл. IV. (Прим. ред.)

тронов ε должна меняться с изменением объема по тому же закону (5), как и E . Замечая, что величина $V^{1/2}$ пропорциональна расстоянию R между соседними ионами, мы можем переписать формулу (5) в виде

$$\varepsilon = \frac{b}{R^2}. \quad (6)$$

Этот результат может быть выведен более непосредственным образом, исходя из того обстоятельства, что де-Бройлевская длина волны λ , связанная со скоростью движения электронов формулой $mv = \frac{h}{\lambda}$, должна примерно совпадать с $2R$. Последнее вытекает из того, что величина $2R$ играет в рассматриваемом случае ту же роль, как и длина орбиты электрона в изолированном атоме. Полагая $\lambda = 2R$, получим $mv = \frac{h}{2R}$ и, следовательно,

$$\frac{1}{2} mv^2 \approx \frac{h^2}{8mR^2},$$

что совпадает с формулой (6), если положить в ней

$$b = \frac{\beta h^2}{8m}, \quad (6a)$$

где β — поправочный коэффициент порядка 1.

В общем случае поливалентного металла скорость электронов определяется не средним расстоянием между соседними *атомами*, но средним расстоянием между соседними (валентными) *электронами*, т. е. величиной $\frac{R}{z^{1/3}}$, где z обозначает валентность металла. Это соответствует уменьшению длины волны в $z^{1/3}$ раз и, следовательно, увеличению кинетической энергии электронов в $z^{1/3}$ раз. Таким образом, подразумевая под β постоянную порядка 1, не зависящую от валентности металла, мы можем выразить постоянную b формулой

$$b = \beta \frac{h^2}{8m} z^{2/3}. \quad (6b)$$

§ 3. Уравнение состояния и плотность металлов

Итак, мы видим, что общая энергия металла W складывается из потенциальной энергии сил кулоновского притяжения U и из кинетической энергии коллективизированных элек-

тронов E , давление которых соответствует силам отталкивания. В случае одновалентного металла $U = Nu$, где u — потенциальная энергия одного положительного иона (в предположении, что такая же самая энергия приходится и на один отрицательный электрон), и $E = Ne$.

В случае металла с валентностью z

$$U = - \frac{\alpha z^2 e^2 N}{R},$$

где e — заряд электрона, и

$$E = \frac{\beta h^2 z^{5/3} N}{8mR^2}.$$

Полная энергия металла представляется при этом в виде

$$W = - \frac{A}{R} + \frac{B}{R^2}, \quad (7)$$

где

$$A = \alpha z^2 e^2 N \quad \text{и} \quad B = \frac{\beta h^2 z^{5/3} N}{8m} \quad (7a)$$

α и β — постоянные порядка 1.

Зависимость W от R , выражаемая формулой (7), имеет тот же вид, изображенный на рис. 5, как и в случае двухатомной модели твердого тела. Для вычисления внешнего давления, производимого металлическим телом, необходимо продифференцировать W по объему V . Замечая, что последний может быть представлен в виде $\gamma R^3 N$, где γ — постоянная порядка 1, зависящая от структуры кристаллической решетки, получаем:

$$p = - \frac{\partial W}{\partial V} = - \frac{\partial W}{\partial R} \cdot \frac{\partial R}{\partial V} = - \frac{1}{3\gamma R^2 N} \cdot \frac{\partial W}{\partial R},$$

т. е.

$$p = \frac{1}{3\gamma N R^2} \left(\frac{2B}{R^3} - \frac{A}{R^2} \right)$$

или

$$p = \frac{1}{3\gamma R^3} \left(\frac{2b}{R^2} - \frac{a}{R} \right),$$

где $b = \frac{B}{N}$ и $a = \frac{A}{N}$.

Заметим, что первый член в скобках представляет собой положительное давление, производимое «электронным газом», т. е. коллективизированными электронами, благодаря их

свободному движению внутри металлического тела и отражению от его поверхности, а второй член — отрицательное давление, являющееся мерой сил сцепления.

Нетрудно видеть, что при достаточно больших значениях R второй член превосходит первый, а при достаточно малых — наоборот, первый превосходит второй. Равновесие между ними наступает при $p=0$, т. е. при

$$\frac{2b}{R^2} - \frac{a}{R} = 0.$$

Это равенство показывает, что в состоянии равновесия кинетическая энергия составляет половину потенциальной, взятой с обратным знаком, или, другими словами, что, удвоив кинетическую энергию коллективизированных электронов, можно было бы вызвать распад металла на электроны и ионы. Этот результат совпадает с тем, который мы уже установили выше, рассматривая отдельный атом водорода (см. § 3, гл. I).

Равновесное значение междуатомного расстояния $R=R_0$, соответствующего $p=0$, определяется формулой

$$R_0 = \frac{2b}{a} = \frac{2B}{A} = \frac{\beta \hbar^2 z^5}{4\alpha z^2 e^2 m}, \quad (8)$$

т. е.

$$R_0 = \frac{\beta \hbar^2}{4\alpha m z^{1/3} e^2} \quad (9)$$

По порядку величины оно равно $\frac{\hbar^2}{4me^2}$, т. е. в $\pi^2 \cong 10$ раз больше радиуса нормальной (одноквантовой) орбиты в атоме водорода¹⁾.

Эта цифра представляется несколько преувеличенной, так как фактически междуатомное расстояние в металлах составляет примерно 2 — 3 ангстрема, превосходя всего лишь в четыре-шесть раз радиус водородной орбиты a

$$a = \frac{\hbar^2}{4\pi^2 m e^2} = 0,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2).$$

Это расхождение легко устраняется небольшим исправлением коэффициентов α и β .

¹⁾ См. примечание редактора к гл. I, § 3.

²⁾ $e = 5 \cdot 10^{-10}$; $\mu = 10^{-27}$; $\hbar = 6 \cdot 10^{-27}$ единиц CGSE.

Так, например, при $\alpha = 3,4$ и $\beta = 1$ для R_0 получаются значения, весьма близкие к наблюдаемым в действительности.

Формула (9) правильно передает общий характер зависимости нормальных размеров кристалла от валентности, показывая, что атомный объем металла обратно пропорционален валентности его атомов. В действительности эта зависимость выражена более слабо. Известно, однако, что щелочные металлы обладают максимальным атомным объемом¹⁾.

Если тело, состоящее из неметаллических атомов (например алмаз), или инертный элемент (твердый аргон) подвергать очень большому давлению, преодолевая силы отталкивания, которые обуславливаются возрастанием кинетической энергии электронов, а также взаимным отталкиванием положительных ионов, то во всех этих телах электроны, сначала наружные, потом и внутренние, должны подвергнуться процессу коллективизации.

Так, например, было показано, что под влиянием давления в 40 тысяч атмосфер объем фосфора, являющегося при обычных условиях металлоидом, уменьшается на 25% , причем он приобретает металлическую проводимость, обусловленную, очевидно, коллективизацией его наружных электронов. При уменьшении этого давления происходит деколлективизация электронов и фосфор возвращается в исходное состояние²⁾.

В недрах Солнца и звезд, где благодаря силам тяжести возникают огромные давления, доходящие в центре звезд до миллиардов атмосфер, такого рода коллективизация может распространяться на любые атомы и на любые электроны, так что атомы превращаются в совокупность положительных ядер и отрицательных электронов, полностью коллективизированных³⁾.

Хотя такого рода системы и напоминают металлы, но они существенно отличаются от последних тем, что в металлах коллективизация электронов осуществляется спонтанно.

¹⁾ См. примечание редактора на стр. 32.

²⁾ Бриджмен, например, нашел, что в цезии при 45 000 атм происходит полиморфное превращение, которое сопровождается, по-видимому, существенной перестройкой электронных оболочек атомов. Такое же превращение имеет место и в церии при 12 430 атм. При этом существенно меняется удельный объем ($\sim 5-10\%$) и сжимаемость. (Прим. ред.)

³⁾ При очень сильных давлениях в таких системах начинают играть существенную роль ядерные реакции, которые могут совершенно изменить их свойства. (Прим. ред.)

Достаточно охладить или сжать металлический пар, чтобы дальнейшее сближение атомов осуществлялось без всякого принуждения, причем целостность металлического тела не требует внешнего давления, а обеспечивается силами притяжения между ионами и коллективизированными электронами.

В случае металлов, коллективизация электронов является, с одной стороны, *следствием* сближения атомов, а с другой — *причиной* того, что атомы сохраняют эту близость, т. е. остаются на малых расстояниях друг от друга. Именно поэтому коллективизация электронов в металлическом теле имеет спонтанный характер, обеспечивая конфигурацию, соответствующую твердому кристаллическому телу.

В случае неметаллических тел¹⁾, как, например, фосфора, сближение атомов под действием внешних сил может вызвать коллективизацию наружных электронов; однако те электрические силы притяжения, которые возникают благодаря этой коллективизации, недостаточны для того, чтобы сохранить ее после устранения внешнего давления.

§ 4. Сжимаемость и прочность металлов

Энергия металла при нормальных условиях равна (см. уравнение (7))

$$W_0 = -\frac{A}{R_0} + \frac{B}{R_0^2},$$

т. е. согласно (8) и (7а)

$$W_0 = -\frac{A}{2R_0} = -\frac{\alpha z^2 e^2 N}{2R_0}. \quad (10)$$

Величина W_0 равна, следовательно, работе, которую нужно затратить для расчленения металла на отдельные положительные ионы и свободные электроны. Вычитая W_0 из энергии совокупности N изолированных атомов W_1 , можно было бы, в принципе, вычислить скрытую теплоту испарения металла. Последняя определяется при этом как малая разность двух больших чисел с относительно весьма большой ошибкой.

¹⁾ Строго говоря, спонтанная коллективизация наружных электронов имеет место в любом конденсированном теле как металлическом, так и неметаллическом, только характер этой коллективизации в металлах или диэлектриках (полупроводниках) качественно различен. Подробнее см. гл. IV и последующие. (*Прим. ред.*)

Мы не будем поэтому останавливаться на ее вычислении и рассмотрим более подробно другую величину, характеризующую твердые металлы, а именно, их сжимаемость. Последняя может быть определена, исходя из рассмотрения работы, необходимой для относительно небольшого сжатия или расширения кристалла. Эта работа может быть вычислена путем разложения энергии W при $R \neq R_0$ в ряд по степеням разности $R - R_0$. Если это разложение довести до членов второго порядка малости и затем выразить $R - R_0$ через изменение объема

$$V - V_0 = \gamma N (R^3 - R_0^3) = 3\gamma N R_0^2 (R - R_0),$$

то мы получаем:

$$W = W_0 + \left(\frac{dW}{dR}\right)_0 (R - R_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2W}{dR^2}\right)_0 (R - R_0)^2$$

или, так как

$$\left(\frac{dW}{dR}\right)_0 = 0 \text{ и } R - R_0 = \frac{V - V_0}{3\gamma N R_0^2},$$

$$W - W_0 = \frac{1}{2} \left(\frac{d^2W}{dR^2}\right)_0 \frac{(V - V_0)^2}{9\gamma^2 N^2 R_0^4}.$$

Но согласно (7)

$$\frac{d^2W}{dR^2} = -\frac{2A}{R^3} + \frac{6B}{R^4}$$

и, следовательно,

$$\left(\frac{d^2W}{dR^2}\right)_0 = -\frac{2A}{R_0^3} + \frac{3A}{R_0^3} = \frac{A}{R_0^3}.$$

Таким образом,

$$W - W_0 = \frac{A}{2R_0^3} \cdot \frac{(V - V_0)^2}{9\gamma^2 N^2 R_0^4}.$$

Эта величина представляет собой не что иное, как энергию упругого расширения или сжатия металлического тела.

Переписывая ее в обычном виде:

$$W - W_0 = \frac{K}{2} \cdot \frac{(V - V_0)^2}{V_0}, \quad (11)$$

где K обозначает модуль сжимаемости (или «всестороннего сжатия»), мы получаем для последнего выражение

$$K = \frac{AV_0}{R_0^3 9\gamma^2 N^2 R_0^4}$$

или, так как $V_0 = \gamma N R_0^3$,

$$K = \frac{A}{9V_0 R_0} = \frac{\alpha z^2 e^2 N}{9V_0 R_0}, \quad (11a)$$

т. е. согласно (10)

$$K = \frac{2}{9} \cdot \frac{|W_0|}{V_0}. \quad (11b)$$

Таким образом, модуль сжимаемости металла численно равен двум девятым энергии единицы его объема в нормальном состоянии (взятой с обратным знаком).

Полагая $\frac{N}{V_0} = 10^{22}$, мы получаем согласно (10) при

$$\alpha = 3,4; \quad z = 1, \quad e = 5 \cdot 10^{-10}$$

и

$$R_0 = 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}, \quad \frac{|W_0|}{V_0} \cong 1,5 \cdot 10^{11}$$

и, следовательно,

$$K \cong 3 \cdot 10^{10} \frac{\text{эрг}}{\text{см}^3} = 3 \cdot 10^{10} \frac{\text{дин}}{\text{см}^2} = 30 \frac{\text{кг}}{\text{мм}^2}.$$

Это теоретическое значение довольно близко к экспериментальным значениям K для щелочных металлов. Согласие теории с опытом оказывается еще лучшим при сопоставлении *относительных* значений K для различных металлов.

Так, например, модуль сжимаемости щелочных металлов монотонно убывает при переходе от лития к натрию, калию, рубидию и цезию в соответствии с возрастанием их объема (обратно пропорционально R_0^4). В случае щелочноземельных металлов он примерно в 10 раз больше, чем у щелочных, и т. д.

Не представляет также труда вычислить значение прочности металлов, т. е. максимальное значение отрицательного давления, которое металл может выдержать без разрыва.

Это максимальное значение отрицательного давления равно, очевидно,

$$-p_{\max} = \left(\frac{dW}{dV} \right)_{\max}$$

при условии $\frac{d^2 W}{dV^2} = 0$. Если провести соответствующий расчет, то теоретическая прочность металлов получается порядка

нескольких сотен килограммов на квадратный миллиметр, причем величина растяжения составляет в этом случае 15—20%.

Прочность металла на разрыв может быть вычислена приближенным образом с помощью следующего элементарного рассуждения.

Заменим кристалл металла кристаллом хлористого натрия. Отличие их заключается в том, что в металле электроны не сосредоточены в определенных точках, подобно отрицательным ионам хлора, а распределены равномерно по всему объему пор решетки, образованной положительными ионами.

Это обстоятельство не имеет существенного значения с точки зрения оценки прочности, поскольку последняя обусловлена в основном взаимным притяжением соседних зарядов противоположного знака.

Рассмотрим усилие, необходимое для того, чтобы верхнюю половину кристалла NaCl оторвать от нижней (рис. 6).

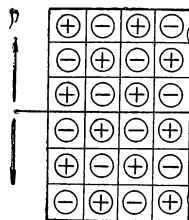


Рис. 6.

Обозначим это усилие, рассчитанное на единицу площади, через p . Оно практически совпадает с рассмотренной выше величиной $p_{\max}$. Усилие p равняется, очевидно, сумме сил, с которыми каждый крайний атом одной половины действует на соседний атом другой половины; при этом (для оценки порядка величины) мы можем практически ограничиться атомами наружных слоев — верхнего слоя нижней половины и нижнего слоя верхней половины.

Далее, мы можем, в грубом приближении, ограничиться действием каждого иона на ближайший, соседний разноименный ион.

Против положительного иона верхней половины находится отрицательный ион нижней; против положительного иона нижней половины находится отрицательный ион верхней половины.

В случае металлического тела нужно заменить отрицательные ионы соответствующими участками электронной жидкости.

Сила, с которой каждый положительный ион притягивает расположенный против него отрицательный ион, равна

$$\frac{e^2}{R^2},$$

где R — расстояние между ними.

Если, имея в виду металлическое тело, подразумевать под R расстояние между центрами соседних положительных ионов, то в предыдущей формуле нужно было бы заменить R через $\frac{1}{2}R$. Нас, однако, интересует лишь порядок величины, и поэтому мы это, не имеющее существенного значения, обстоятельство принимать во внимание не будем, тем более, что при правильном учете сил необходимо принять во внимание не только силы притяжения между каждым ионом и его соседом, но и силы отталкивания между каждым ионом и соседями этого соседа.

Будем считать, что силы притяжения имеют порядок величины $\frac{e^2}{R^2}$ при расчете на один атом металла. Сколько атомов имеется на единице поверхности тела? Каждый атом занимает площадку примерно R^2 , следовательно, число атомов на единицу площади равняется $\frac{1}{R^2}$. Таким образом, сила, которую оказывают друг на друга обе половинки кристалла, отнесенная к единице поверхности раздела между ними, равняется

$$\frac{e^2}{R^2} \cdot \frac{1}{R^2} = \frac{e^2}{R^4}. \quad (12)$$

Этому выражению должна равняться внешняя сила p , необходимая для того, чтобы оторвать обе половины друг от друга.

Полагая здесь

$$e = 5 \cdot 10^{-10} \text{ ед. CGSE}$$

и

$$R = 2 \cdot 10^{-8} \text{ см},$$

получаем:

$$\frac{e}{R^2} = \frac{5 \cdot 10^{-10}}{4 \cdot 10^{-16}} \cong 10^6$$

и

$$p \cong 10^{12} \text{ дин/см}^2,$$

т. е.

$$p \cong 10^{12} \text{ дин/см}^2 \approx 10^6 \text{ кг/см}^2 = 10^4 \text{ кг/мм}^2.$$

Эта цифра несколько больше той, которая указывалась выше и которая составляет несколько сотен килограммов на 1 мм^2 . Она представляет собой максимальную прочность твердых тел и, в частности, металлов. Этот вывод, сделанный на

основании электронной теории междучастичных сил, находится в согласии с опытом. Опыт никогда не дает для величины прочности значений, которые заметно превышали бы эту цифру ¹⁾).

§ 5. Поверхностное натяжение расплавленных металлов

Поскольку объем металла меняется весьма мало при его плавлении (всего лишь на $2-3\%$), предыдущие расчеты остаются справедливыми и для жидкого состояния.

Одной из наиболее важных характеристик металла, находящегося в жидком состоянии, является его *поверхностное натяжение*. Заметим, что понятие поверхностного натяжения — или свободной энергии на единицу поверхности — имеет смысл также и для твердого металла; однако измерить его мы можем только в случае жидкого состояния.

Величина поверхностного натяжения какого-либо жидкого тела (α) может быть определена как работа, которую нужно затратить для обнажения 1 см^2 его свободной поверхности. Когда мы разрываем металлический стержень с сечением, равным 1 см^2 , на две половинки, то обнажается поверхность в 2 см^2 .

Согласно определению для этого требуется энергия

$$2\alpha = \int F(x) dx \cong F_{\max} \cdot R, \quad (13)$$

где $F(x)$ — сила притяжения, отнесенная к единице площади, в зависимости от расстояния x .

Так как эта сила действует на очень малых расстояниях, порядка постоянной решетки, то мы приближенно заменили ее максимальным значением, а расстояние x — значением R .

По мере увеличения расстояния, силы отталкивания убывают быстрее, чем силы притяжения; поэтому результирующая сила сначала возрастает и затем снова убывает.

Конечно, мы несколько переоцениваем рассматриваемую работу, исходя из максимального значения электрической силы и считая ее постоянной на расстоянии, сравнимом с нормальным расстоянием между атомами. Но допускаемая таким образом ошибка не может отразиться на порядке величины выражения α .

¹⁾ См. также часть V настоящей книги.

Мы имеем, следовательно,

$$\alpha = \frac{|p_{\max}| R}{2} = \frac{10^{12} \cdot 2 \cdot 10^{-8}}{2} = 10^4 \text{ эрг/см}^2 \text{ (дин/см)}.$$

Таким образом, поверхностное натяжение имеет порядок 10 000 дин на 1 см. Эта цифра в несколько раз больше тех, которые наблюдаются на опыте для расплавленных металлов. Поверхностное натяжение последних достигает, например, в

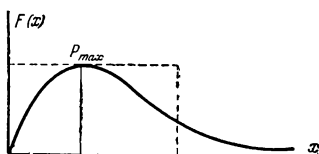


Рис. 7.

случае расплавленной платины, 2000 дин на 1 см; в случае ртути оно составляет всего 450 дин; учитывая тот факт, что предыдущая теоретическая оценка сделана с заведомым преувеличением, мы не должны удивляться некоторой завышенности теоретического значения α .

Для того чтобы вычислить поверхностное натяжение более точно, нужно учесть наряду с электростатическими силами притяжения также и силы отталкивания, обусловленные давлением электронного газа.

При этом зависимость силы F от расстояния x иллюстрируется кривой рис. 7.

При нормальном состоянии она равна нулю, затем она возрастает, достигает максимального значения, равного — $p_{\max}$, и асимптотически спадает к нулю.

Удвоенное поверхностное натяжение равно площади, ограниченной кривой $F(x)$ и осью абсцисс. Эта площадь составляет примерно половину площади $F_{\max} \cdot R$, изображенной пунктирным прямоугольником.

Около 30 лет тому назад автор предложил теорию поверхностного натяжения расплавленных металлов, в принципе сходную с вышеизложенной, но непосредственно связанную с электрической природой сил сцепления.

В этой теории предполагалось, что движение электронов сохраняет в расплавленных металлах такой же характер, как и в металлическом паре, т. е. что электроны вращаются вокруг отдельных атомов. В действительности коллективизированные электроны не вращаются все время вокруг одних и тех же атомов, но переходят постепенно от одних к другим (соседним). Это обстоятельство не имеет, однако, существен-

ного значения с точки зрения межуатомных сил. Пытаясь вырваться из металла, эти электроны проникают за пределы наружного слоя положительных ионов, которые оттягивают их назад, внутрь металла.

Металлические тела представляются, следовательно, покрытыми с наружной стороны чрезвычайно тонким слоем выступающей отрицательной жидкости; под этим слоем, на такой же глубине (порядка $\frac{R}{2}$), должен находиться компенсирующий ее слой положительного электричества.

Оба слоя образуют совместно двойной электрический слой или «электрический конденсатор», с толщиной порядка R , который образует барьер, препятствующий, по крайней мере отчасти, выходу этих электронов наружу, т. е. полному их освобождению; к этому «барьеру» следует прибавить силы «электрического изображения», возникающие при выходе электрона наружу и также препятствующие его удалению¹⁾.

С этой точки зрения, поверхностное натяжение расплавленного металла можно определить как электрическую энергию покрывающего его атомного конденсатора, отнесенную к единице площади. Эту энергию можно вычислить двояким образом. Во-первых, ее можно определить как произведение заряда положительной обкладки конденсатора, отнесенной к единице площади (η), на разность потенциалов между обеими обкладками (φ). Что касается первой величины, то в случае одновалентных металлов она равна $\frac{e}{R^2}$ (поскольку на каждый атом приходится площадь $R^2 \text{ см}^2$). Этому соответствует электрическое поле между обеими обкладками

$$E = 4\pi\eta = \frac{4\pi e}{R^2}.$$

Умножая E на толщину конденсатора R , получим искомую

¹⁾ Когда над поверхностью металлического проводника на расстоянии d находится заряд e , то он индуцирует на этой поверхности заряд $-e$, который действует таким образом, как если бы он был сосредоточен под поверхностью на глубине d , в точке, симметричной с той, в которой находится заряд e .

Этот индуцированный заряд $-e$ называется «электрическим изображением» индуцирующего заряда e . Сила притяжения между ними равна $\frac{e^2}{4d^2}$.

разность потенциалов

$$\varphi = \frac{4\pi e}{R}, \quad (14)$$

и, умножая на R , получаем прежний результат.

При учете кинетической энергии коллективизированных электронов величина α уменьшается вдвое.

В случае металла с валентностью z , заряд электрона e в предыдущих формулах следует заменить через ze^1).

§ 6. Работа выхода коллективизированных электронов из металла

Потенциал φ характеризует работу $e\varphi$, которая должна быть совершена коллективизированным электроном для того, чтобы вырваться из металла наружу. Существенно отметить, что эта работа создается самими же коллективизированными электронами. К ней следует прибавить работу силы электрического изображения, которая возникает при удалении электрона и которая, на расстоянии x от поверхности металла, равна $\frac{e^2}{4x^2}$. Потенциальная энергия этой силы может быть представлена в виде

$$-\frac{e^2}{4x} + \text{const.}$$

При этом x следует считать большим некоторой величины x_0 — порядка $\frac{R}{2}$, представляющей собой то положение электрона, при котором сила изображения благодаря атомному строению металла обращается в нуль. Таким образом, полная величина работы, необходимой для освобождения электрона из металла, выражается суммой

$$e\varphi + \frac{e^2}{4x_0} = \frac{4\pi e^2}{R} + \frac{e^2}{4x_0}.$$

¹⁾ Изложенная в § 5 теория поверхностного натяжения жидких металлов автора была развита далее А. Г. Самойловичем [См. Acta Phys. Chem. 20, 97 (1945)], который учел квантовомеханические эффекты в движении электронов в металле. П. С. Зырянов [см. ФММ 6 (1958)] дополнил теорию Я. И. Френкеля учетом теплового движения ионов металла и тем самым получил температурную зависимость поверхностного натяжения металла. (Прим. ред.)

Так как x_0 имеет порядок R , то вторым слагаемым этой суммы можно, по всей вероятности, пренебречь по сравнению с первым (точного определения x_0 пока не существует).

Полагая $e = 5 \cdot 10^{-10}$ и $R = 2 \cdot 10^{-8}$, получаем:

$$\varphi = \frac{6 \cdot 5 \cdot 10^{-10}}{2 \cdot 10^{-8}} 1,5 \cdot 10^{-1} \text{ эл.-ст. един. } \cong 45 \text{ вольт.}$$

Эта цифра может показаться на первый взгляд слишком большой, если отождествлять ее или, вернее, произведение $e\varphi$ с работой выхода коллективизированного электрона из металла. Такое отождествление не имеет, однако, никаких оснований. Коллективизированные электроны находятся в движении, причем скорости их при $T=0$ распределены по некоторому закону (который мы рассмотрим подробно ниже, см. гл. IV). Если бы они покоились, работа удаления одного из них из недр металла равнялась бы $e\varphi$, а с поверхности — была бы равна $\frac{1}{2}e\varphi$ (последнее выражение представляет собой, очевидно, потенциальную энергию, рассчитанную на 1 электрон). Так как, однако, электроны движутся, то из $\frac{1}{2}e\varphi$ следует еще вычесть их максимальную кинетическую энергию $\epsilon_{\max}$, которой они обладают в металле. Мы покажем ниже (см. гл. IV), что $\epsilon_{\max}$ равно приблизительно $\frac{5}{3}$ *средней* кинетической энергии электронов ϵ . А так как ϵ вдвое меньше потенциальной энергии (с обратным знаком), то отсюда следует, что

$$\frac{1}{2}e\varphi - \epsilon_{\max} = \frac{1}{2}e\varphi - \frac{5}{3} \cdot \frac{1}{4}e\varphi = \frac{1}{12}e\varphi.$$

Таким образом, в случае $\varphi = 45$ вольт, фактическая работа выхода электронов при $T=0$ составляет всего лишь около 4 вольт. Эта цифра находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными относительно работы выхода электронов

$$e\psi = \frac{1}{2}e\varphi - \epsilon_{\max}$$

при термоэмиссии или фотоэмиссии различных металлов¹⁾.

¹⁾ Термоэмиссия представляет собой процесс «выпаривания» электронов из металла при высоких температурах. Величина термоэмиссии,

Величина ϕ называется «контактным потенциалом» рассматриваемого металла, так как при соприкосновении друг с другом двух различных металлов между ними — точнее, между их наружными поверхностями — возникает «контактное электрическое поле» с разностью потенциалов $\phi_1 - \phi_2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, Электрическая теория твердых тел, 1924.
2. Я. И. Френкель, Теория твердых и жидких тел, ОНТИ, 1934.
3. П. Гомбаш, Статистическая теория атома и ее применения, ИЛ, 1951.
4. В. Юм-Розери, Структура металлов и сплавов, ОНТИ, 1938.
5. Ф. Зейтц, Современная теория твердого тела, Гостехиздат, 1949.
6. Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, Гостехиздат, 1957.
7. Р. Пайерлс, Квантовая теория твердых тел, ИЛ, 1957.
8. М. Борн и Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, 1958.

т. е. сила тока, образуемого испаряющимися электронами, выражается в зависимости от температуры металла формулой

$$j = \text{const } T^2 e^{-\frac{e\phi}{kT}}$$

В случае фотоэмиссии электроны, поглотившие фотон (световой квант) с энергией $h\nu$ (ν — частота колебаний света), вылетают из металла с энергией $h\nu - e\phi$. К вопросу о термоэмиссии электронов мы еще вернемся ниже (гл. IV, § 5).

ГЛАВА III

ТЕПЛОВОЕ ДВИЖЕНИЕ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Выше уже указывалось (гл. I, § 5), что энергия беспорядочного движения коллективизированных электронов примерно в 100 раз больше, чем та «тепловая» энергия (kT), которую они должны были бы иметь, если бы участвовали в тепловом движении наравне с атомами или ионами. Поэтому только при температуре в несколько десятков тысяч градусов коллективизированные электроны давали бы существенный вклад в величину теплоемкости металла. В отношении теплоемкости наличие в металле коллективизированных электронов не сказывается существенным образом при комнатной температуре. При этих условиях они обнаруживаются, однако, в *теплопроводности* металлов, которая, как будет показано ниже, оказывается прямо пропорциональной температуре.

§ 1. Закон Дюлонга и Пти и первоначальная теория теплоемкости твердых тел при низких температурах

Основные особенности теплового движения атомов в твердых телах в области комнатных температур описываются законом Дюлонга и Пти. Этот закон сводится к тому, что теплоемкость соответствующих тел и, в частности, металлов

$$C = \frac{dW}{dT}$$

составляет около 6 калорий на грамм-атом.

Кинетическая энергия материальных частиц, которые подчиняются обычным законам классической статистики ¹⁾ (атомов,

¹⁾ Закону равномерного распределения энергии по степеням свободы системы. (Прим. ред.)

ионов), связана с температурой формулой

$$N \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} k T N = \frac{3}{2} R T = 3 T \text{ калорий,}$$

если выражать ее в калориях и относить к грамм-атому ($R = kN = 2$).

В случае газообразных тел, состоящих из отдельных атомов, например металлических паров, это выражение дает теплоемкость, равную 3 (т. е. увеличение энергии при повышении температуры на 1° составляет 3 калории на грамм-атом).

Удвоение теплоемкости металлического пара при его конденсации в твердое или жидкое металлическое тело объясняется тем, что при повышении температуры, наряду с кинетической энергией теплового движения, повышается также и потенциальная энергия. В газе потенциальная энергия остается практически равной нулю. В твердом теле тепловое движение сводится к колебаниям каждого атома около некоторого среднего положения, определяемого расположением его соседей. Эти колебания имеют маятниковобразный характер и сводятся к непрерывному превращению кинетической энергии в потенциальную и потенциальной — в кинетическую. В среднем обе энергии равны друг другу. Поэтому тепловая энергия твердого тела равна $6T$ калорий, т. е. теплоемкость оказывается равной 6 калориям на грамм-атом.

В этом и заключается закон Дюлонга и Пти. На опыте он оправдывается с ограниченной точностью. Причиной этого является увеличение объема при нагревании, связанное с дополнительным увеличением потенциальной энергии межуатомных сил (а также отчасти увеличение энергии коллективизированных электронов). Однако гораздо более резкое расхождение закона Дюлонга и Пти с опытом наблюдается при переходе к *низким* температурам.

Отклонения, которые характеризуют ход теплоемкости C_v при низких температурах, сводятся к тому, что теплоемкость с понижением температуры уменьшается, стремясь к нулю при абсолютном нуле температуры (рис. 8).

Таким образом, закон Дюлонга и Пти выполняется только при относительно высоких температурах, тогда как при понижении температуры теплоемкость снижается до нуля. Для большинства металлов это снижение начинается в области комнатных температур ($200-300-400^\circ$ абсолютной шкалы).

Для некоторых веществ, например для угля или графита, снижение атомной теплоемкости (по сравнению с классическим ее значением 6) начинается при гораздо более высокой температуре порядка 1000° . Такая зависимость теплоемкости от температуры объясняется следующим образом.

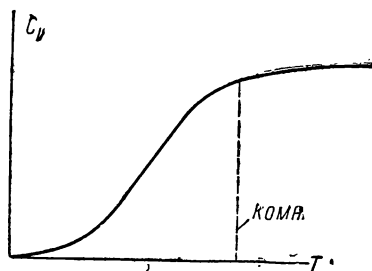


Рис. 8.

Согласно первоначальной квантовой теории энергия частицы, колеблющейся около положения равновесия гармонически, т. е. с постоянной частотой определенной величины ν , может принимать только вполне определенные дискретные значения, равные

$$\omega = 0; h\nu; 2h\nu; 3h\nu \text{ и т. д., где } h = 6,7 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек.}$$

В современной квантовой механике к этим величинам прибавляется еще полкванта $\left(\frac{1}{2} h\nu\right)$. Эта добавочная (так называемая нулевая) энергия сохраняется даже при абсолютном нуле температуры. Следовательно, она является не тепловой. Поэтому при рассмотрении теплоемкости мы можем ее вовсе игнорировать (хотя для многих явлений, например рассеяния рентгеновских лучей при низких температурах, она имеет существенное значение). Частота атомных колебаний в твердых телах имеет порядок 10^{13} сек^{-1} , что соответствует кванту энергии порядка

$$h\nu = 6 \cdot 10^{-14} \text{ эрг,}$$

близкого к величине kT при комнатных температурах (при $T = 300$, $kT = 4 \cdot 10^{-14}$).

Различные энергетические уровни атома, рассматриваемого как гармонический осциллятор, образуют некоторую энергетическую лестницу, состоящую из равноотстоящих ступеней с высотой $h\nu$. Эта дискретность энергетических уровней сразу же объясняет указанное выше отклонение теплоемкости при низких температурах от того значения, которое определяется законом Дюлонга и Пти.

Первое объяснение этой аномалии основывалось на предположении, что все атомы колеблются независимо друг от друга с одной и той же частотой ν , в трех взаимно-перпендикулярных направлениях (Эйнштейн). Задача сводится к тому, чтобы вычислить среднюю энергию колебаний атома по одному из этих направлений; помножив результат на число атомов и на 3 (соответственно трем слагающим движения), мы получим полную тепловую энергию.

Задача определения среднего значения энергии линейного гармонического осциллятора была решена еще Планком, причем он имел в виду осциллятор, способный испускать и поглощать свет, т. е. частицу, обладающую электрическим зарядом и притягивающуюся к некоторому центру с силой, пропорциональной расстоянию от этого центра.

Считая, что число осцилляторов, колеблющихся с энергией $nh\nu$, пропорционально $e^{-\frac{nh\nu}{kT}}$ (распределение вероятностей чисел осцилляторов по Больцману), можно определить среднюю энергию одного осциллятора по формуле

$$\bar{w} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu e^{-\frac{nh\nu}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nh\nu}{kT}}},$$

которая, как известно, приводит к выражению¹⁾

$$\bar{w} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (1)$$

Если $h\nu$ мало в сравнении с kT , т. е. если мы имеем дело с высокой температурой, то показательная функция в

¹⁾ Действительно, введем обозначение $x = e^{-h\nu/kT}$, тогда

$$\bar{w} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu x^n}{\sum_{n=0}^{\infty} x^n} = \frac{h\nu x \frac{d}{dx} \sum_{n=0}^{\infty} x^n}{\sum_{n=0}^{\infty} x^n} = \frac{h\nu x \frac{1}{(1-x)^2}}{\frac{1}{1-x}} = \frac{h\nu}{x^{-1} - 1},$$

откуда и следует формула (1). Здесь использована известная теорема о сумме геометрической прогрессии. (Прим. ред.)

знаменателе близка к единице, и мы можем разложить ее по степеням малой безразмерной величины $\frac{h\nu}{kT}$, отбросив все члены, за исключением первых двух, т. е. положить

$$e^{\frac{h\nu}{kT}} = 1 + \frac{h\nu}{kT}$$

и, следовательно,

$$\bar{w} = kT. \quad (2)$$

Таким образом, энергия на одну степень свободы оказывается равной kT , независимо от ν . Полная энергия на все три степени свободы будет $3kT$ на один атом, а на все атомы $3RT$, т. е. $6T$ калорий в случае грамм-атома.

При низких температурах положение меняется радикальным образом. А именно, в формуле (1) в силу того, что $\frac{h\nu}{kT} \gg 1$, можно отбросить единицу, по сравнению с большим

показательным слагаемым $e^{\frac{h\nu}{kT}}$. При этом средняя энергия $\bar{w}$ оказывается равной

$$\bar{w} = h\nu e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (3)$$

т. е. чрезвычайно быстро убывает с температурой (примерно по тому же закону, который характеризует давление насыщенного пара в зависимости от температуры). Объясняется это обстоятельство тем, что когда kT значительно меньше, чем высота одной ступеньки энергетической лестницы ($h\nu$), почти все атомы находятся на самой низкой ступени с нулевой энергией $n=0$; очень незначительная доля их имеет один квант, числом же атомов, имеющих два или более кванта, можно совершенно пренебречь.

Если мы будем принимать во внимание только эти два уровня, то для средней энергии получается приведенное выше значение (3). Таким образом, быстрое спадание энергии (а вместе с ней и теплоемкости) с понижением температуры объясняется отсутствием промежуточных значений энергии между 0 и $h\nu$, в связи с тем, что $h\nu \gg kT$. Температура θ , при которой начинается это быстрое спадание¹⁾, очевидно,

¹⁾ Эта величина θ носит название характеристической температуры Дебая. (Прим. ред.)

определяется близостью выражения kT к выражению $h\nu$, т. е. равенством

$$k\theta \cong h\nu. \quad (4)$$

Если взять ряд щелочных металлов (литий, натрий, калий, рубидий, цезий), то силы сцепления в них приблизительно одинаковы, слегка уменьшаясь по мере перехода от легких к тяжелым (вследствие увеличения межуатомного расстояния); эта разница, однако, не столь существенна, как разница в массах m атомов, которая возрастает значительно быстрее, чем ослабевают эти силы. Чем больше масса атома, тем меньше частота его колебаний.

Эта частота выражается формулой:

$$2\pi\nu = \sqrt{\frac{f}{m}} \quad (5)$$

(здесь f коэффициент квазиупругой силы, характеризующий энергию связи металла). Поэтому при переходе от лития к натрию и т. д. можно констатировать уменьшение частоты колебаний и понижение той температуры, при которой начинается отклонение от закона Дюлонга и Пти, что и наблюдается в действительности.

§ 2. Акустическая теория теплоемкости одномерного твердого тела (атомной цепочки)

Изложенная выше элементарная теория теплоемкости не дает количественного совпадения с опытом. Теплоемкость, рассчитанная по этой теории, падает с температурой значительно быстрее [см. формулу (3)], чем это имеет место в действительности.

Наблюдаемый на опыте ход теплоемкости с температурой для одноатомных твердых тел может быть теоретически объяснен на основании весьма простого соображения, не учтенного в этой теории. Соображение это заключается в том, что атомы в твердом теле вовсе не имеют каких-то абсолютных положений равновесия, около которых они могут колебаться с определенной частотой. На самом деле, положение равновесия каждого атома определяется положениями его соседей. Поэтому колебательное движение одного атома не может иметь места без участия окружающих атомов; если же в колеба-

тельном движении твердого тела участвуют все атомы, то такое коллективное колебательное движение не может иметь одной вполне определенной частоты. Это обстоятельство иллюстрируется элементарным образом на примере атомной цепочки, которую можно рассматривать как одномерную модель твердого тела. Если атомы способны перемещаться в направлении, перпендикулярном к длине цепочки, то последнюю можно трактовать как струну (рис. 9). Если же мы рассматриваем *продольные* колебания атомов, то эта модель может трактоваться как стержень.

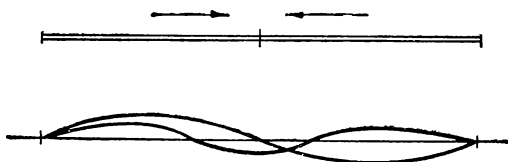


Рис. 9.

Колебания струны, как известно, описываются стоячими волнами синусоидального вида, которые, помимо двух узлов на концах (если последние закреплены), могут иметь также некоторое количество равноотстоящих узлов вдоль своей длины. *Основное* колебание с наименьшей частотой γ соответствует отсутствию таких внутренних узлов. Колебания, соответствующие наличию последних, называются *обертонами* и имеют частоты, кратные γ . Наличие одного дополнительного узла в центре соответствует первому обертоном; струна (или стержень) разбивается при этом на две половины, колеблющиеся в противоположных фазах. Известно, что частота первого обертона в два раза больше, чем частота основного тона, т. е. равна 2γ . Второй обертон соответствует появлению двух равноотстоящих узлов, которые делят струну (или стержень) на три равные части. Частота соответствующего колебания равняется 3γ и т. д.

В общем случае линейная модель может разделиться на r равных частей, причем соседние части колеблются в противоположных фазах, образуя волны с длиной $\lambda = \frac{2L}{r}$ и частотой колебаний $\gamma_r = r\gamma$. Заметим, что в случае системы, состоящей из конечного числа равноотстоящих частиц, число их N

представляет собой максимальное значение числа r ; при $r = N$ соседние частицы колеблются в противоположных фазах.

Так как произведение длины волны на частоту колебаний равно скорости распространения волн $v (= \lambda \nu)$, то, зная последнюю (т. е. в случае колебаний звуковой частоты скорость звука), можно сразу оценить пределы, в которых заключен акустический спектр рассматриваемой линейной модели. Наименьшая частота ($\nu_{\min}$) равняется

$$\nu_{\min} = \frac{v}{\lambda_{\max}} = \frac{v}{2L}.$$

Минимальная длина волны равна, согласно сказанному, удвоенному расстоянию между соседними атомами. Если общая длина цепочки равна L и расстояние между соседними атомами $\frac{L}{N} = a$ (междуатомное расстояние), то

$$\nu_{\max} = \frac{v}{2a}.$$

Величина $\nu_{\min}$ не есть константа материала, но зависит от размеров модели; что же касается $\nu_{\max}$, то она является константой, определяемой междуатомным расстоянием и скоростью звука.

Если $a = 2 \cdot 10^{-8}$ см и если скорость распространения $v = 10^5$ см/сек, т. е. 1 км/сек, то для $\nu_{\max}$ получается значение

$$\nu_{\max} = \frac{10^5}{4 \cdot 10^{-8}} = 2 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1}.$$

При $v = 5$ км/сек мы получили бы $\nu_{\max} = 10^{13}$, т. е. примерно то значение, которое было приведено выше для частоты колебаний атомов в твердом теле.

Раньше мы считали, что все атомы колеблются независимо друг от друга с одной и той же частотой ($\nu = \nu_{\max}$). Теперь же мы знаем, что атомы не могут колебаться независимо друг от друга. Они могут совершать лишь совместные колебания различной частоты, причем наивысшая частота этих коллективных колебаний, при которых длина волны равняется удвоенному расстоянию между соседними атомами, должна иметь порядок $10^{12} - 10^{13} \text{ сек}^{-1}$.

Рассмотрим теперь тепловое движение линейной модели твердого тела. Это движение можно представить себе как *наложение колебаний* различных, рассмотренных выше типов, т. е. основного тона и различных обертонов. Энергия тепловых колебаний представляет собой сумму энергий различных типов коллективных колебаний, характеризующихся различными частотами, а не сумму w энергии различных атомов. Полная энергия, следовательно, равна

$$W = w_1 + w_2 + w_3 + \dots + w_N.$$

Формулу Планка для средней энергии колебаний нужно применять не к отдельным атомам, а к отдельным «нормальным» колебаниям, в каждом из которых участвуют *все* атомы. Средняя энергия одного из этих колебаний (r -го) равна

$$\bar{w}_r = \frac{h\nu_r}{e^{\frac{h\nu_r}{kT}} - 1} \quad (r = 1, 2, \dots, N).$$

Если $kT > h\nu_{\max} = k\theta$, где $\theta = \frac{h\nu_{\max}}{k}$ — так называемая «характеристическая температура» тела [см. формулу (4)], то все эти выражения сводятся к kT и полная энергия W — к NkT (мы имеем в виду колебания одного лишь какого-нибудь направления).

В случае $kT < h\nu_{\max}$, т. е. $T < \theta$, мы можем разделить весь спектр колебаний на две

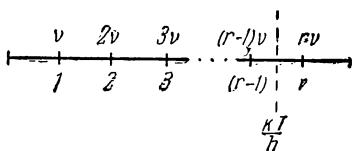


Рис. 10.

части: высокочастотную, для которой $\nu_r > \frac{kT}{h}$, и низкочастотную, для которой $\nu_r < \frac{kT}{h}$ (рис. 10).

Для второй можно приблизительно положить

$$\bar{w}_r = kT,$$

а для первой $\bar{w}_r = 0$.

Отложим величину $\frac{kT}{h}$ на шкале частот (рис. 10) и предположим, что она попадает в промежуток между квантом энергии $(r-1)$ -го обертона и r -го обертона. При этом можно сказать, что рассматриваемая температура является высокой

по отношению к низким обертонам и низкой — по отношению к высоким обертонам. Поэтому можно считать, что верхние обертоны *не возбуждены вовсе*, т. е. что их энергия практически равняется нулю; нижние же обертоны можно считать *полностью возбужденными*, т. е. считать их энергию равной kT . Тогда полная энергия всей нашей цепочки атомов будет равняться суммарной энергии нижних обертонов.

Так как каждый обертон имеет энергию kT , а число их r равно отношению $\frac{kT}{h\nu}$, то

$$W = kT \cdot \frac{kT}{h\nu} = \frac{(kT)^2}{h\nu}. \quad (6)$$

При понижении температуры это выражение стремится к нулю, как T^2 , а вовсе не по экспоненциальному закону, как это следует из формулы (3) первоначальной теории. При этом теплоемкость оказывается пропорциональной *первой степени температуры*.

Если в формуле (6) заменить $\nu = \nu_{\max}$ через $\frac{v}{2L}$, то она принимает вид

$$W = \frac{2L(kT)^2}{vh}. \quad (6a)$$

Следует подчеркнуть, что эта формула относится лишь к *линейной модели* твердого тела, а не к реальным трехмерным телам.

§ 3. Теория теплоемкости Дебая

В случае трехмерного твердого тела стоячие волны, суперпозиция которых образует тепловое движение атомов, имеют не только различные частоты колебаний, но и различные направления. Общее число волн различных направлений, длина которых *больше*, чем λ , может быть определено приближенным образом с помощью простых соображений размерности, по аналогии с рассмотренным выше одномерным случаем. А именно, в случае струны (или стержня) число нормальных колебаний с длиной волны, равной или большей некоторого значения $\lambda_r = \frac{2L}{r}$, равно, как мы знаем, r , т. е. равно отношению удвоенной длины $2L$ к λ_r . Аналогичным образом, число стоячих волн в трехмерном теле с объемом V (например, ку-

бом с ребром L и объемом L^3), обладающих длиной, равной или большей λ , должно равняться отношению $\frac{V}{\lambda^3} \left(= \frac{L^3}{\lambda^3} \right)$, с точностью до некоторого численного коэффициента порядка 1. Более строгое рассмотрение вопроса показывает, что этот коэффициент практически не зависит от формы тела и численно равен $\frac{4\pi}{3}$. Этот результат может быть получен из сопоставления общего числа нормальных колебаний упругого твердого тела (с закрепленной поверхностью) с общим числом его атомов N . Каждому атому соответствуют три степени свободы, так что общее число степеней свободы всего тела (если оставить в стороне закрепленные поверхностные атомы) равно $3N$. То же самое значение оно должно иметь, если исходить не из движения отдельных атомов, а из различных нормальных колебаний (стоячих волн с узлами на поверхности тела), в каждом из которых участвуют все атомы. Так как с каждой длиной волны λ могут быть связаны три колебания — одно продольное и два поперечных (со взаимно-перпендикулярными направлениями), то общее число волн различной длины и направления $\gamma \frac{V}{\lambda_{\min}^3}$ (где γ — искомый численный коэффициент) должно равняться числу атомов N . Мы получаем, таким образом,

$$\lambda_{\min} = \left(\gamma \frac{V}{N} \right)^{1/3}$$

Если, так же как и в линейном случае, отождествить $\lambda_{\min}$ (т. е. длину самых коротких волн) с удвоенным расстоянием между соседними атомами $a = \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3}$ то γ оказывается равным 8. Более тщательный анализ этого вопроса приводит к значению $\gamma = \frac{4\pi}{3}$, которое примерно в два раза меньше предыдущего. Мы получаем, таким образом, следующее выражение для числа стоячих волн — продольных и поперечных — с длиной, равной или большей λ :

$$Z = 4\pi \frac{V}{\lambda^3} \quad (7)$$

При переходе от длины волны к частоте колебаний ν по формуле $\nu\lambda = v$ следует, строго говоря, учитывая то обстоя-

тельство, что продольные волны распространяются с несколько большей скоростью $\left(v_e = \sqrt{\frac{E}{\rho}}\right)$, чем поперечные $\left(v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}\right)$; здесь E — модуль Юнга, G — модуль сдвига, ρ — плотность тела). В дальнейшем мы будем, однако, пренебрегать этим обстоятельством.

Считая, так же как и в одномерном случае, что колебания, для которых $h\nu < kT$, полностью возбуждены, а колебания, для которых $h\nu > kT$, вовсе не возбуждены, мы приходим к следующему выражению для тепловой энергии трехмерного твердого тела при низких температурах $T < \theta = \frac{h\nu_{\max}}{k}$:

$$W = ZkT = 4\pi \frac{V}{\lambda^3} kT,$$

где

$$\lambda = \frac{v}{\nu} = \frac{hv}{h\nu} = \frac{hv}{kT},$$

т. е.

$$W = \frac{4\pi V (kT)^4}{h^3 v^3}. \quad (8)$$

Эта формула и выражает закон Дебая, характеризующий температурную зависимость тепловой энергии твердого тела при низких температурах. Отсюда следует, что при этих условиях теплоемкость $\frac{dW}{dT}$ оказывается пропорциональной кубу температуры.

Заметим, что температуру тела можно считать «низкой», если она мала в сравнении с характеристической температурой $\theta = \frac{h\nu_{\max}}{k}$, и «высокой» — в противоположном случае. Формула (8) относится лишь к случаю $T \ll \theta$, при $T > \theta$ она заменяется обычной формулой Дюлонга и Пти $W = 3NkT$. В этом случае все упругие колебания, наложением которых составляется тепловое движение тела, возбуждены полностью, т. е. имеют энергию kT ; Z в этом случае равняется просто $3N$.

Отождествляя значение (8) с $\bar{W} = 3NkT$ при $T = \theta$, мы можем вычислить дебаевскую характеристическую температуру. Для нее при этом получается формула

$$(k\theta)^3 = \frac{3Nh^3 v^3}{4\pi V},$$

т. е.

$$\theta = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{N}{V} \right)^{1/3} \frac{h\nu}{k} = \left(\frac{3}{4\pi} n \right)^{1/3} \frac{h\nu}{k}, \quad (9)$$

где $n = \frac{N}{V}$ обозначает число атомов в единице объема¹⁾.

Зависимость теплоемкости $\frac{dW}{dT}$ от температуры может быть представлена графически кривой (рис. 11). Вплоть до температуры θ она возрастает пропорционально 3-й степени T , приближаясь к постоянному значению $(3kN)$, которое в дальнейшем и сохраняет.

В действительности, конечно, квантовая кривая (при $T < \theta$) гладко переходит в классическую (при $T > \theta$). Этот дефект теории обусловлен сделанным нами, для простоты, предположением, что различные нормальные колебания тела либо вовсе не имеют энергии, либо имеют полную энергию, которая соответствует классической теории, т. е. kT .

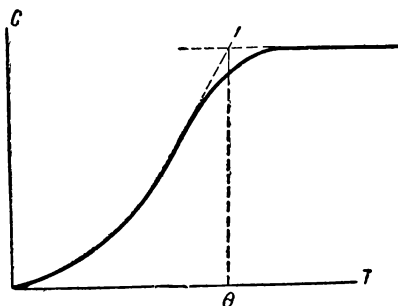


Рис. 11.

В действительности энергия их при возрастании T переходит плавным образом от нуля к нормальному значению. Однако в области низких температур изложенная теория является совершенно точной.

Характеристическая температура тела тем выше, чем больше скорость звука в нем и чем меньше атомный вес. Численные значения, которые получаются из формулы (9), для большинства твердых тел лежат в пределах от 200 до 300° K.

¹⁾ Эта формула может быть непосредственно получена из формулы

$$\theta = \frac{h\nu_{\max}}{k},$$

если $\nu_{\max}$ заменить через $\frac{v}{\lambda_{\min}}$, а $\lambda_{\min}$ взять из равенства (7) при $\lambda = \lambda_{\min}$, когда $Z = 3N$.

Так, например, полагая приближенно

$$\bar{v} \approx 10^5 \text{ см/сек}, \quad h = 6 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек}, \quad k = 10^{-18} \text{ эрг/град},$$

$$\left(\frac{3}{4\pi} n\right)^{1/3} \approx \frac{1}{R} \approx \frac{1}{2 \cdot 10^{-8} \text{ см}},$$

получаем:

$$\theta = \frac{6 \cdot 10^{-27} \cdot 10^5}{10^{-18} \cdot 10^{-8} \cdot 2} = 300^\circ \text{ К},$$

т. е. комнатную температуру.

§ 4. Фононы

В квантовой физике движению частиц сопоставляется распространение волн. Обратно, распространению волн во всякой среде можно сопоставить формально движение некоторой совокупности частиц¹⁾. Например, параллельному пучку монохроматического света частоты $\nu = \frac{c}{\lambda}$ сопоставляют поток фотонов — частиц, движущихся со скоростью света, обладающих энергией $h\nu$ и импульсом $\frac{h}{\lambda}$. Делая такое сопоставление, имеют в виду то, что при некоторых опытах система из движущихся частиц обнаруживает свойства, которые характерны для распространяющихся волн (интерференция, дифракция). Наоборот, волны в некоторых опытах обнаруживают свойства, присущие лишь потоку частиц (непосредственное столкновение фотона с электроном — комптон-эффект). Математически это выражается в том, что из уравнений квантовой механики, написанных для потока частиц, вытекают те же следствия, что и из уравнений, описывающих систему волн.

Распространяющимся в кристалле звуковым волнам частоты $\nu = \frac{v}{\lambda}$ можно сопоставить в этом смысле движение некоторых частиц — фононов, энергия которых равна $h\nu$, а импульс $\frac{h}{\lambda}$.

¹⁾ Лучше употреблять здесь термин *квазичастица*, поскольку подобного рода квантовые частицы качественно отличаются от макрочастиц классической физики, локализованных в пространстве. (Прим. ред.)

В современную теорию теплового движения в твердых телах вводятся подобные фиктивные частицы, называемые звуковыми квантами или *фононами*.

С этой точки зрения тепловое движение в твердом теле обусловлено фононами. При абсолютном нуле температуры фононы отсутствуют, при повышении же температуры число их возрастает. Общее количество фононов нетрудно вычислить. При высокой температуре оно пропорционально T , а при температуре более низкой, чем θ , пропорционально T^3 .

Твердое тело, оживленное тепловым движением, можно себе представить как ящик, содержащий фононовый газ, причем плотность этого фононового газа возрастает с повышением температуры. Энергия фононового газа при низкой температуре меняется с температурой так же, как меняется энергия светового излучения. Закон Дебая $W \sim T^4$ представляет собой аналог закона Стефана — Больцмана. Разница между ними заключается в том, что в случае светового излучения закон Стефана применим к *любым* температурам, тогда как в случае звуковых колебаний он относится лишь к температурам, меньшим характеристической. Объясняется это тем, что в случае звуковых волн длина волны ограничена минимальным значением, которое равняется (примерно) удвоенному расстоянию между атомами, что связано с дискретным строением тела, тогда как в случае света такого ограничения не существует¹⁾.

Изложенное выше относится в равной мере к телам металлическим и неметаллическим. До сих пор мы не учитывали участия в тепловом движении коллективизированных электронов, которые являются характерной особенностью металлических тел.

Приступая к вопросу об участии электронов в тепловом движении и теплоемкости металлических тел, необходимо, прежде всего, отметить, что это влияние существенным образом сказывается не только в области высоких температур, где

¹⁾ Здесь следует подчеркнуть, что возможность представить тепловое движение в твердом теле как движение идеального газа квазичастиц фононов, т. е. движение совокупности элементарных коллективных возбуждений сложной системы взаимодействующих атомов, ограничена той областью температур, где можно пренебречь эффектами ангармоничности тепловых колебаний атомов кристалла. В области более высоких температур уже нельзя считать газ фононов идеальным, и поэтому вообще само понятие фононов как «свободных» квазичастиц теряет в этом случае свой смысл. (Прим. ред.)

электроны начинают принимать участие в тепловом движении наряду с положительными ионами, но также и в области очень низких температур. А именно, как будет показано ниже, при понижении температуры дополнительная теплоемкость электронного газа, зависящая от температуры (тепловая энергия), спадает прямо пропорционально первой степени температуры, в то время как теплоемкость, обусловленная колебаниями атомов (т. е. звуковыми волнами), спадает быстрее, пропорционально кубу температуры. Поэтому при достаточно низкой температуре роль электронов становится преобладающей, и теплоемкость металлов целиком обуславливается ими.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, Электрическая теория твердых тел, 1924.
 2. Э. Ферми, Молекулы и кристаллы, ИЛ, 1947.
 3. Я. И. Френкель, Статистическая физика, Изд. АН СССР, 1948.
 4. В. Г. Левич, Введение в статистическую физику, Гостехиздат, 1954.
 5. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, Гостехиздат, 1951.
 6. Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, Гостехиздат, 1957.
 7. Р. Пайерлс, Квантовая теория твердых тел, ИЛ, 1957.
 8. М. Борн и Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, 1958.
-

ГЛАВА IV

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПО ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ УРОВНЯМ И ИХ ТЕПЛОВАЯ ЭНЕРГИЯ

§ 1. Описание движения коллективизированных электронов в металле с помощью электронных волн

Прежде чем рассматривать вопрос о тепловой энергии коллективизированных электронов, нам придется вернуться к вопросу об энергии их при абсолютном нуле температуры и рассмотреть его несколько подробнее, чем это было сделано раньше.

Для простоты мы представим себе, что коллективизированные электроны внутри металла не взаимодействуют между собой и движутся совершенно свободно, так что препятствием для них является лишь поверхность металла, через которую они не могут прорваться наружу и которая эффективно описывает их взаимодействие с ионами.

С точки зрения теории волн, сопутствующих движению этих электронов, получается следующая картина. Внутри объема, занимаемого металлом, движение электронов описывается электронными волнами, длина которых (λ) связана с количеством движения электронов уже упоминавшейся формулой (де Бройля)

$$mv = \frac{h}{\lambda}.$$

Роль поверхности металла, внутри которого электронные волны свободно распространяются, очевидно, такая же, как и роль этой поверхности в отношении звуковых волн, которые образуют тепловое движение в твердом теле. А именно, границы тела, его поверхность, представляют собою узловую поверхность в отношении как звуковых, так и электронных волн.

Следует отметить, что электронные волны имеют характер не бегущих, а стоячих, так же как и звуковые волны. Правда, каждая стоячая волна может быть получена путем наложения нескольких бегущих волн, распространяющихся в разных направлениях. Это соответствует тому, что электроны в прямоугольном ящике не движутся все время в одном направлении с определенной скоростью; достигнув поверхности, ограничивающей металл, они отражаются, каждый раз меняя знак скорости в направлении, перпендикулярном к стенке. При этом отражении величина скорости остается неизменной, так что энергия электрона остается равной

$$\epsilon = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{h^2}{2m\lambda^2}. \quad (1)$$

Различные квантованные (или «стационарные») состояния электронов характеризуются величиной их энергии. Эта энергия ϵ может принимать только дискретный ряд значений, так же как и длина волны, возможные значения которой определяются размерами тела.

Если мы имеем дело с одномерным металлом, в котором электроны могут двигаться только в одном или, вернее, в двух направлениях вдоль оси x , то вопрос решается очень просто, так же как и вопрос о звуковых волнах в одномерной модели твердого тела.

Представим себе, что речь идет не о звуковых волнах в цепочке атомов, а об электронных волнах в некоторой трубке. Концы трубки должны представлять собой узлы. Значит, основное состояние соответствует волне, которая имеет пучность посередине и узлы на концах. Длина этой волны равняется (так же как и в случае упругих волн — продольных и поперечных) $\lambda_{\max} = 2L$. Возбужденным состояниям электрона соответствуют вдвое, втрое и т. д. более короткие волны

$$\lambda_r = \frac{2L}{r} \quad (r = 1, 2, 3, \dots).$$

Число таких состояний движения электрона, для которых длина волны будет больше некоторого значения λ_r , равна, так же как и в случае звуковых волн, $\frac{2L}{\lambda_r}$. Важно при этом отметить, что нижнего предела для длины волны мы в рассматриваемом случае не имеем, потому что здесь дискретность

в строении тела не играет роли. Для электронов атомы металла образуют лишь мостики, по которым они могут свободно двигаться. Поэтому $\lambda_{\min} = 0$.

Если рассматривать волны не в одномерной модели, а в реальном трехмерном металле, то число состояний, для которых длина волны электронов больше, чем λ (т. е. для которых кинетическая энергия меньше, чем $\epsilon = \frac{h^2}{2m\lambda^2}$), равняется, так же как и в случае звуковых волн¹⁾ (если ограничиваться волнами определенного типа, например продольными),

$$Z = \frac{4\pi V}{3\lambda^3}. \quad (2)$$

Теперь легко подсчитать число квантованных состояний, энергия которых меньше заданной величины ϵ .

Для этого нужно в предыдущей формуле заменить длину волны электрона (λ) ее выражением через энергию, и выразить Z как функцию ϵ . Мы имеем:

$$Z = \frac{4\pi}{3} V \left(\frac{2m\epsilon}{h^2} \right)^{3/2} \quad (2a)$$

Таким образом число квантованных состояний, энергия которых не превышает ϵ , может быть представлено в виде:

$$Z = \text{const } \epsilon^{3/2} = \text{const } v^3, \quad (2b)$$

где v — максимальная скорость электрона.

§ 2. Распределение электронов по квантованным состояниям при температуре абсолютного нуля

Каким же образом электроны распределяются по этим состояниям при заданной температуре?

Рассмотрим сначала случай температуры абсолютного нуля. Для того чтобы ответить на предыдущий вопрос, необходимо вспомнить принцип Паули. Этот принцип заключается в том, что в одном и том же квантованном состоянии — будь то состояние коллективизированного электрона в металле или состояние электрона в отдельном атоме — могут находиться

¹⁾ См. формулу (7) гл. III.

только два электрона, при том условии, чтобы их магнитные оси¹⁾ имели противоположные направления. Об этом принципе уже упоминалось выше, в гл. I, § 4, при рассмотрении распределения электронов в атомах. При этом указывалось, что электроны распределяются в атомах по «ярусам», соответствующим различным квантованным состояниям. Так, например, при переходе от атома гелия к атому лития, число электронов увеличивается на единицу, причем третий электрон уже оказывается не вправе двигаться по одноквантовому пути; он выбирает себе следующую, наиболее выгодную, т. е. наиболее низкую в энергетическом смысле, «двухквантовую» орбиту.

При переходе от лития к бериллию число электронов возрастает еще на один — до четырех. При этом первая пара электронов движется по одноквантовым орбитам, а вторая пара — по двухквантовым.

Этот же самый закон, согласно которому в каждом квантованном состоянии может находиться не более двух электронов при противоположных направлениях их осей, применяется и к распределению электронов по квантованным состояниям или, как говорится, по *энергетическим уровням* в металле. Самое выгодное состояние с наименьшей энергией — это то, которое соответствует $\lambda_{\max}$. Но в этом наиболее выгодном состоянии, при абсолютном нуле температуры, могут находиться только два электрона.

Если энергетические уровни коллективизированного электрона в металле представить в виде этажей некоторого многоэтажного здания (так же как в случае осциллятора), то можно сказать, что в первом этаже устроятся только два электрона с противоположными осями; следующие два электрона должны искать себе место во втором этаже, следующие два электрона — в третьем этаже, и т. д. (см. рис. 12, стр. 80).

При соблюдении этого правила Паули наиболее выгодное состояние всей системы электронов соответствует заполнению нижних $\frac{N}{2}$ уровней (N — число электронов), тогда как все

¹⁾ Следует напомнить, что электрон обладает не только определенным значением массы m , отрицательным электрическим зарядом — e , но также и собственным механическим моментом (спином), с которым связан и собственный — спиновый *магнитный* момент. Оба эти момента могут иметь лишь две возможные антипараллельные ориентации (проекции) относительно любого внешнего поля, например магнитного. (Прим. ред.)

прочие остаются пустыми. Такое распределение электронов отвечает минимальному значению суммарной энергии всего электронного газа. Это минимальное значение и есть та энергия, которой обладает совокупность N электронов при абсолютном нуле температуры.

При первоначальном рассмотрении (в главах I и II) мы не касались вопроса о том, обладают ли все электроны в металле одинаковой энергией или нет. Теперь мы видим, что они обладают *разной* энергией, от некоторой минимальной, близкой к нулю ($\epsilon_{\min}$), до некоторой максимальной ($\epsilon_{\max}$).

Максимальная энергия одного из электронов в металле при абсолютном нуле температуры может быть определена из формулы (2а) в связи с тем условием, что если ϵ заменить максимальной энергией, то Z перейдет в $\frac{N}{2}$. Обратно, мы получим максимальную энергию, заменив Z через $\frac{N}{2}$, т. е. из уравнения

$$\frac{N}{2} = \frac{4\pi V}{3h^3} (2m\epsilon_{\max})^{3/2} \quad (3)$$

Заметим, что $\frac{N}{V}$ есть число коллективизированных электронов в единице объема металла. Обозначая его через n , мы имеем, следовательно,

$$2m\epsilon_{\max} = \left(\frac{3nh^3}{8\pi} \right)^{2/3}$$

или

$$\epsilon_{\max} = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3} \approx \frac{h^2}{8m} n^{2/3} \quad (4)$$

если заменить π через 3. Если, далее, обозначить через R среднее значение расстояния между соседними электронами, т. е. ребро кубика с объемом $\frac{1}{n}$, то предыдущая формула может быть переписана в виде

$$\epsilon_{\max} = \frac{h^2}{8mR^2} \quad (4a)$$

Этот результат уже был получен нами ранее¹⁾ для среднего значения кинетической энергии электронов ϵ . Максималь-

¹⁾ См. формулу (6) гл. II.

ное значение ее также оказывается обратно пропорциональным квадрату расстояния между соседними электронами.

Нетрудно убедиться в том, что максимальная энергия и средняя энергия весьма близки друг к другу. Если составить среднее значение энергии отдельных электронов в нижних $\frac{N}{2}$ этажах здания энергетических уровней, то оно оказывается равным $\frac{3}{5}$ максимального значения¹⁾, т. е.

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{5} \varepsilon_{\max}. \quad (5)$$

Таким образом,

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{10} \cdot \frac{h^2}{m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3} \approx \frac{3}{40} \cdot \frac{h^2}{m} n^{2/3} \quad (5a)$$

Следует обратить внимание на то обстоятельство, что средняя или максимальная энергия отдельных электронов не зависит от объема металла при данной его плотности.

Как же отличаются друг от друга системы энергетических уровней для двух различных кусков одного и того же металла? Возьмем, например, два куска весом 1 грамм и 2 грамма. Второй кусок содержит в два раза больше электронов, чем первый, между тем как максимальная энергия электронов в обоих случаях одинакова.

Ясно, что в нашем здании энергетические уровни во втором случае будут расположены в два раза гуще, чем в первом случае, т. е., другими словами, высота этажей будет в два раза меньше. Таким образом, для получения энергетических уровней во втором случае придется провести дополнитель-

¹⁾ Согласно формуле (2b), число состояний в интервале между ε и $\varepsilon + d\varepsilon$ пропорционально $\varepsilon^{1/2} d\varepsilon$. Отсюда для среднего значения энергии получается выражение

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\int_0^{\varepsilon_{\max}} \varepsilon \cdot \varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{\int_0^{\varepsilon_{\max}} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon} = \frac{3}{5} \varepsilon_{\max}.$$

но промежуточные уровни, расположенные посредине между старыми уровнями. Чем больше размер металла, тем гуще расположены уровни. Общее число их равно половине числа электронов, общая же высота образуемого ими здания (т. е. ширина занимаемого ими интервала энергии) от размеров металла не зависит.

То же самое можно сказать и о средней энергии одного электрона. Эта средняя энергия в металле, так же как и максимальная энергия, не зависит от размеров металла, а только от его плотности. При сжатии металла она возрастает, при растяжении — уменьшается, как это было выяснено ранее, (в гл. II, § 2), изменяясь обратно пропорционально степени $2/3$ объема, или обратно пропорционально квадрату среднего расстояния между атомами (точнее, электронами). Это изменение давления электронного газа при сжатии или растяжении металла обеспечивает устойчивость металла по отношению к стягивающему действию электрических сил.

В состоянии равновесия, когда плотность газа имеет нормальное значение, давление электронного газа на стенки, т. е. на поверхность металла, уравнивает отрицательное давление, обусловленное стягивающим действием электрических сил.

§ 3. Распределение электронов при $T > 0$

Рассмотрим теперь, каким образом меняется распределение электронов по различным квантованным состояниям при повышении температуры и, в частности, какую долю вносят коллективизированные электроны, поскольку они двигаются независимо от атомов, в общую тепловую энергию, а следовательно, и в теплоемкость металла.

В принципе ясно, что при повышении температуры должно начинаться частичное переселение электронов из нижних этажей, которые они занимают при абсолютном нуле температуры, в верхние этажи, которые раньше пустовали.

Чем выше температура, тем больше масштаб этого переселения, тем больше электронов уходит из нижних этажей в верхние.

Проследим этот процесс на рис. 12, повернув его на 90° .

Будем откладывать по оси ординат среднее число электронов, находящихся на определенном энергетическом уровне. Если ограничиваться электронами с одним направлением

магнитных осей, то $\frac{N}{2}$ нижних уровней имеют при абсолютном нуле температуры по одному электрону, т. е. ординаты нашей

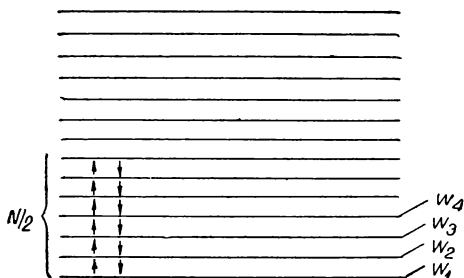


Рис. 12.

кривой вплоть до значения энергии $\epsilon_{\max}$, соответствующего уровню $\frac{N}{2}$, равны 1 (рис. 13).

Как будет меняться распределение электронов по энергетическим уровням при повышении температуры?

Существует много различных выводов формулы этого распределения. Мы ограничимся одним нестрогим, но зато простым и наглядным выводом. Для этого будем рассматривать два крайних случая, а именно, очень низкую температуру, практически $T=0$, с одной стороны, и очень высокую температуру, — с другой.

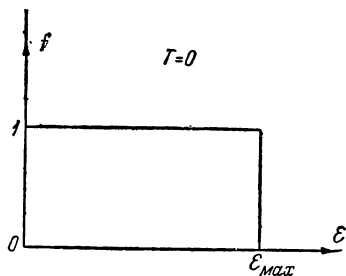


Рис. 13.

Картина распределения при $T=0$ сводится к следующему:

$$\begin{aligned} f &= 1 \quad (\epsilon \leq \epsilon_{\max}), \\ f &= 0 \quad (\epsilon > \epsilon_{\max}). \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь f обозначает среднее число электронов с данным направлением оси (спина) на одном из соответствующих энергетических уровней; величина $\epsilon_{\max}$ определяется формулой (4).

Рассмотрим теперь второй случай — очень высокой температуры. Речь идет о таких температурах, при которых kT

гораздо больше максимального значения энергии при абсолютном нуле. При таких температурах квантовые эффекты совершенно не будут сказываться, и распределение электронов по различным квантованным состояниям будет определяться формулой Максвелла, т. е.

$$f \sim e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \quad (7)$$

Постараемся теперь найти такую функцию $f(\epsilon, T)$, которая в случае очень низких и очень высоких температур давала бы соответственно распределение (6) и распределение Максвелла (7). Такую функцию очень легко найти. Она имеет вид

$$f(\epsilon, T) = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{kT}} + 1}, \quad (8)$$

где μ — некоторая постоянная.

В самом деле, при очень низких температурах мы можем различать два случая:

а) $\epsilon > \mu$ (точнее $|\epsilon - \mu| \gg kT$),

б) $\epsilon < \mu$ (точнее $|\epsilon - \mu| \ll kT$).

В первом случае $f \cong 0$, а во втором $f \cong 1$. Таким образом (8) при $T = 0$ точно совпадает с (6), причем

$$\mu = \epsilon_{\max}.$$

Рассмотрим теперь случай высоких температур и больших энергий, так, чтобы

$$e^{\frac{\epsilon - \mu}{kT}} \gg 1.$$

В этом случае распределение (8) сводится к виду

$$f(\epsilon, T) = e^{-\frac{\epsilon - \mu}{kT}} = e^{\frac{\mu}{kT}} \cdot e^{-\frac{\epsilon}{kT}}$$

т. е. к распределению Максвелла, причем величина $e^{\frac{\mu}{kT}}$ играет роль коэффициента пропорциональности. Таким образом, при конечной температуре и больших энергиях (8) переходит в (7).

Формула (8), определяющая так называемое распределение Ферми, получена нами как интерполяционная формула, которая

охватывает оба рассмотренных предельных случая. Она может быть выведена из теоретических соображений, учитывающих своеобразную статистическую связь между электронами с одинаковым направлением осей, которая выражается принципом Паули.

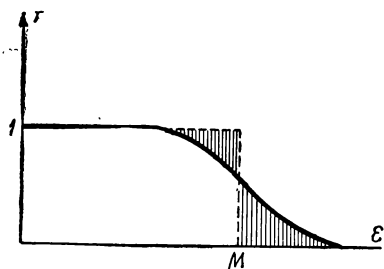


Рис. 14.

Величина заштрихованных площадей пропорциональна числу электронов, покинувших состояния с энергией $\epsilon < \mu$ (нижние этажи) и перешедших в верхние этажи, т. е. в состояния с энергией $\epsilon > \mu$.

§ 4. Тепловая энергия коллективизированных электронов

Мы можем теперь оценить дополнительную энергию, которая требуется на переход электронов из нижних этажей здания энергетических уровней в верхние этажи, которые раньше были пустыми.

Эта дополнительная энергия представляет собой не что иное, как тепловую энергию электронов.

Криволинейную часть линии, изображающей распределение Ферми, можно приближенно заменить наклонной прямой линией (рис. 15); при этом эффективное увеличение энергии электронов (длина основания получающихся прямоугольных треугольников) при температуре T равняется по порядку величины kT . Переселение электронов из нижних этажей в верхние происходит в среднем на высоту kT , независимо от того, какой этаж они занимали до переселения, т. е. независимо от величины $\epsilon_{\max}$.

Однако такое увеличение энергии испытывают только те электроны, которые при $T=0$ находились в верхних этажах. Нас же интересует изменение энергии ΔW всего электронного

газа. Для того чтобы вычислить это изменение, нужно сосчитать число верхних этажей, из которых электроны перешли в еще более высокие. Для этого нужно знать среднюю высоту отдельных этажей вблизи $\frac{N}{2}$ -го, которую обозначим через $\Delta\epsilon$; при этом число переселенных электронов оказывается

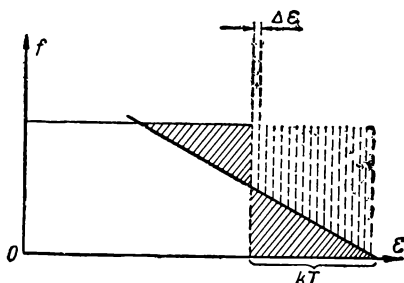


Рис. 15.

равным по порядку величины $\frac{kT}{\Delta\epsilon}$. Мы получаем, таким образом,

$$\Delta W = kT \cdot \frac{kT}{\Delta\epsilon} = \frac{(kT)^2}{\Delta\epsilon}. \quad (9)$$

Нам остается только вычислить $\Delta\epsilon$.

Немного упростив задачу за счет точности решения, мы можем положить:

$$\Delta\epsilon = \frac{\epsilon_{\max}}{N_i}, \quad \frac{1}{2}$$

т. е. считать все нижние $\frac{N}{2}$ уровней равноотстоящими друг от друга.

Подстановка этого выражения в (9) дает:

$$\Delta W = \frac{(kT)^2}{2\epsilon_{\max}} \cdot N. \quad (10)$$

Таким образом, полное увеличение энергии электронного газа оказывается пропорциональным общему числу электронов N , его образующих. Увеличение энергии на один электрон

равно

$$\frac{\Delta W}{N} = \Delta \bar{\epsilon} = \frac{(kT)^2}{2\epsilon_{\max}}. \quad (10a)$$

Эту величину можно определить как среднюю тепловую энергию одного электрона.

Согласно классическому распределению, выражаемому формулой Максвелла, средняя тепловая энергия частиц обычного газа равна $\frac{3}{2} kT$. От этого выражения можно перейти к (10a)

умножением на $\frac{kT}{\epsilon_{\max}}$; таким образом, тепловая энергия электронов в металле во столько раз меньше той энергии, которую они имели бы при той же температуре по классической теории Максвелла, во сколько эта тепловая энергия, вычисленная по классической теории, меньше, чем энергия квантового движения электронов при абсолютном нуле.

При комнатной температуре, например $T = 300^\circ$,

$$kT = 1,6 \cdot 10^{-16} \cdot 300 = 5 \cdot 10^{-14} \text{ эрг.}$$

Если перевести эту энергию в электрон-вольты (по формуле $kT = \frac{e\varphi}{300}$), то она выразится числом

$$\varphi = 0,03 \text{ эв.}$$

Энергия же $\epsilon_{\max}$ примерно соответствует работе вырывания электрона из атома металла, т. е. ионизационному потенциалу, и составляет несколько электрон-вольт (от 4 до 10)¹⁾.

Таким образом, эта энергия примерно в 100 раз больше, чем тепловая энергия kT при комнатной температуре. Следовательно, при таких условиях тепловая энергия одного электрона в среднем примерно в 100 раз меньше, чем тепловая энергия, которая приходилась бы на один электрон, если бы мы имели дело с разреженным электронным газом, подчиняющимся статистике Максвелла.

¹⁾ Действительно, из (4a) следует при $h \cong 6 \cdot 10^{-27}$, $m \cong 10^{-27}$ и $R = 3 \cdot 10^{-8}$ CGSE

$$\epsilon_{\max} = \frac{36 \cdot 10^{-54}}{8 \cdot 10^{-27} \cdot 9 \cdot 10^{-16}} \sim 5 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} \sim 3 \text{ эв. (Прим. ред.)}$$

§ 5. Термоэлектронная эмиссия

Вернемся к распределению электронов по скоростям при больших энергиях. Это распределение определяется формулой типа максвелловской:

$$e^{-\frac{\epsilon - \mu}{kT}}; \epsilon - \mu \gg kT.$$

Мы трактовали металл как обыкновенный сосуд, содержащий электронный газ, считая поверхность его совершенно непроницаемой для электронов. В действительности поверхность металла не является абсолютно непроницаемой. Когда электрон попадает в поверхностный слой, то электрическая сила притяжения, которую он испытывает со стороны положительных зарядов, заставляет его, как правило, вернуться обратно. Если, однако, скорость электрона в направлении, перпендикулярном к поверхности металла, достаточно велика, то он может вырваться из металла наружу.

Обозначим через U_0 работу, затрачиваемую при выходе из металла *покоящегося* электрона.

Эта работа должна, очевидно, быть больше, чем максимальная кинетическая энергия электронов при абсолютном нуле температуры. В противном случае часть этих электронов вылетела бы из металла даже при абсолютном нуле. При повышении температуры все большая и большая часть электронов приобретает энергию, достаточную для вылета наружу.

Таким образом, происходит явление «термоэлектронной эмиссии» из нагретого металла. При этом вылетают из металла те электроны, кинетическая энергия которых ϵ больше U_0 .

Распределение электронов в металле при $T=0$ может быть представлено следующей схемой (рис. 16).

Будем рассматривать только ту часть кинетической энергии, которая соответствует движению по направлению к поверхности металла. Потенциальную энергию электронов внутри металла будем считать равной нулю. На поверхности металла она скачкообразно увеличивается на величину U_0 .

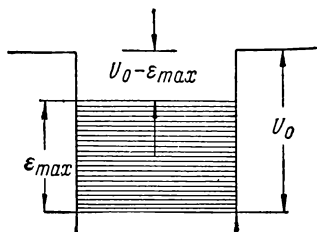


Рис. 16.

При абсолютном нуле температуры заполнены только нижние этажи здания энергетических уровней до предельного значения $\epsilon_{\max}$.

При этом даже самым быстрым электронам не хватает энергии для того, чтобы вырваться наружу, т. е. преодолеть разность между U_0 и $\epsilon_{\max}$. Для того чтобы электрон мог вырваться из металла наружу, нужно, чтобы его кинетическая энергия ϵ была больше, чем $\epsilon_{\max}$, на величину, большую или равную $U_0 - \epsilon_{\max}$:

$$\epsilon - \epsilon_{\max} \geq U_0 - \epsilon_{\max}.$$

Число таких электронов, согласно максвелловской формуле, в которую переходит формула распределения Ферми при очень больших энергиях, пропорционально

$$e^{-\frac{U_0 - \epsilon_{\max}}{kT}}$$

Зависимость термоэлектронного тока от температуры имеет при этом вид

$$I = AT^2 e^{-\frac{\Psi}{kT}},$$

где $\Psi = U_0 - \epsilon_{\max}$ представляет собой работу выхода электронов (или так называемый «контактный скачок потенциала»).

Аналогичная формула была выведена раньше, исходя из представления о том, что электроны в металле имеют максвелловское распределение скоростей. При этом условии получилась несколько другая зависимость I от T , а именно пропорциональность $\sqrt{T}$ вместо T^2 . Учет статистики Ферми позволил, кроме того, вычислить абсолютное значение коэффициента A (которое оказывается близким к $100 \frac{\text{ампер}}{\text{см}^2 \text{град}^2}$).

§ 6. Теплоемкость металлов, обусловленная тепловой энергией коллективизированных электронов

Возвращаясь к вопросу о тепловой энергии коллективизированных электронов, мы рассмотрим прежде всего теплоемкость, сообщаемую металлу электронным газом.

Для вычисления этой теплоемкости достаточно продифференцировать по T формулу (10). Мы получаем при этом

$$C = \frac{Nk^2T}{\epsilon_{\max}}. \quad (11)$$

Величина k представляет собой (с точностью до множителя $3/2$) теплоемкость одной частицы обычного газа. Теплоемкость электронного газа, отнесенная к одному электрону, равна этой классической теплоемкости, умноженной на отношение kT к $\epsilon_{\max}$, т. е. примерно на $\frac{1}{100}$ (при $T = 300^\circ$).

Этим объясняется то обстоятельство, что теплоемкость металла остается практически равной тому значению, которое она имеет для неметаллических тел и которое определяется при комнатной или более высокой температуре по закону Дюлонга и Пти. С точностью до процентов, теплоемкость металла остается такой же, как если бы никаких свободных (коллективизированных) электронов в нем не было.

Теплоемкость электронного газа должна была бы на первый взгляд проявляться только при очень высоких температурах, произведение которых на k было бы сравнимо с $\epsilon_{\max}$, т. е. при температурах порядка десятка тысяч градусов¹⁾.

Однако электронная теплоемкость металлов становится весьма существенной также в противоположном случае *при очень низких* температурах. При этом обычная теплоемкость металла, обусловленная тепловым движением его атомов, стремится к нулю по формуле²⁾

$$\frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\theta} \right)^3, \quad (12)$$

где $R = kN$, т. е. пропорционально кубу температуры, теплоемкость же электронного газа определяется выражением

$$\frac{\pi^2}{2} R \frac{kT}{\epsilon_{\max}}. \quad (13)$$

При комнатной температуре, как уже упоминалось выше, она в 100—200 раз меньше теплоемкости, обусловленной тепловыми колебаниями атомов. Но при достаточно низких температурах — порядка $1—10^\circ \text{K}$ — она становится больше обычной атомной теплоемкости, так как последняя спадает гораздо быстрее первой. И действительно, при понижении температуры

¹⁾ Но этого практически нельзя наблюдать, так как при таких температурах и при не сверхвысоких давлениях все металлы обращаются в газообразное состояние. (*Прим. ред.*)

²⁾ Эта формула получается из более точного выражения, чем формула (8) из гл. III. (*Прим. ред.*)

теплоемкость металлов сначала падает по закону Дебая, а затем начинает спадать по линейному закону. Точка перехода может быть определена путем приравнивания друг другу выражений (12) и (13).

Таким образом, получается:

$$T^2 = \frac{5k\theta}{24\pi^2 \epsilon_{\max}} \cdot \theta^2, \text{ т. е. примерно } T \cong \frac{1}{70} \theta$$

§ 7. Теплопроводность и электропроводность металлов

Перейдем теперь к вопросу о *теплопроводности* металлов, поскольку она, как мы сейчас увидим, также обусловлена наличием коллективизированных электронов.

Теплопроводность металлических тел оказывается гораздо более высокой, чем тел неметаллических, что объясняется участием электронов в переносе тепла в металле. При этом теплопроводность разных металлов оказывается тем больше, чем больше их электропроводность.

Теплопроводность, как и теплоемкость, обуславливается двумя механизмами: 1) переносом тепловой энергии электронами; 2) переносом ее атомными колебаниями.

Мы рассмотрим сейчас электронный механизм распространения тепла в металле, потому что этот механизм является наиболее существенным.

Классические представления об электронах приводили здесь к существенному внутреннему противоречию. Действительно, если предположить, что электроны ведут себя как частицы обыкновенного газа, то тепловая энергия их в среднем должна быть равна $\frac{3}{2} kT$, а теплоемкость $\frac{3}{2} k$. При таких условиях электроны, если только они находятся в количестве, сравнимом с числом атомов (без чего они не могли бы принимать существенного участия в теплопроводности), должны были бы оказывать существенное влияние и на теплоемкость металлов, чего на самом деле, при обычных температурах, не наблюдается. Это противоречие было преодолено новой теорией, основанной на применении статистики Ферми. Согласно этой статистике, именно потому, что электронов много, их энергия велика, а теплоемкость мала. Так как скорость движения электронов велика, то, несмотря на малую долю, которую они вносят в теплоемкость металла, они существенным образом влияют на его теплопроводность.

Теплопроводность металла можно вычислить, поскольку она зависит от электронов, по той же формуле, которая выводится для теплопроводности обыкновенных газов¹⁾, т. е.

$$\kappa = \frac{1}{3} l v c_1 n,$$

где v — средняя скорость беспорядочного движения, c_1 — теплоемкость на одну частицу, n — число частиц в единице объема, l — средняя длина свободного пробега.

Эту формулу можно применить и к электронному газу. Она содержит величины известные и величины неизвестные. Известны здесь: скорость беспорядочного движения, теплоемкость на один электрон, число электронов в единице объема; не известна только длина свободного пробега.

Мы сопоставим эту формулу с формулой для электропроводности металлов. Последняя может быть выведена следующим образом.

В промежутках между двумя столкновениями электрон, находясь в электрическом поле E , испытывает ускорение, равное

$$\frac{eE}{m}.$$

Длительность свободного пробега электрона равна отношению $\frac{l}{v}$, где под v подразумевается скорость беспорядочного движения. Произведение ускорения на среднюю длительность

¹⁾ Действительно, предположим, что через площадку в 1 см^2 , перпендикулярную к оси x , за 1 сек. проходит $\frac{1}{3} n v$ электронов (множитель $\frac{1}{3}$ учитывает равномерное распределение направлений скоростей теплового движения молекул в пространстве трех измерений). Если в металле имеется градиент температуры вдоль оси x , то в первом приближении количество энергии (кинетической), которое переносит каждый электрон, проходя через упомянутую выше площадку, будет равно $\frac{\partial \varepsilon}{\partial x} l$ или, произведя замену $\frac{\partial \varepsilon}{\partial x} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} = C_1 \frac{\partial T}{\partial x}$, получим $C_1 l \frac{\partial T}{\partial x}$. Таким образом, все электроны переносят за 1 сек. через упомянутую площадку количество тепла $\Delta Q = \frac{1}{3} l v C_1 n \frac{\partial T}{\partial x} = \kappa \frac{\partial T}{\partial x}$, откуда и получается приведенная в тексте формула для теплопроводности κ . (Прим. ред.)

свободного пробега представляет собой ту дополнительную скорость в направлении электрического поля, которую электрон набирает за время свободного пробега:

$$\bar{U}_E = \frac{eE}{m} \cdot \frac{l}{v}.$$

Средняя скорость, с которой электрон движется в направлении электрического поля, равна половине этой величины.

Плотность электрического тока, возникающего в результате такого «дрейфа», равна

$$j = \frac{1}{2} \bar{U}_E en, \quad \text{т. е. } j = \frac{ne^2 l}{2mv} E. \quad (14)$$

Таким образом, плотность тока оказывается прямо пропорциональной полю, что соответствует закону Ома. Коэффициент пропорциональности σ представляет собой не что иное, как электропроводность:

$$\sigma = \frac{ne^2 l}{2mv}. \quad (15)$$

В это выражение также входит неизвестная величина l .

Если мы разделим теплопроводность на электропроводность, то величина l сокращается, и мы получаем следующее соотношение:

$$\frac{\chi}{\sigma} = \frac{2c_1 m v^2}{3e^2} = \frac{4}{3} \frac{\bar{\epsilon} c_1}{e^2}, \quad (16)$$

где $\bar{\epsilon} = \frac{1}{2} m \bar{v}^2$ — средняя энергия беспорядочного движения.

При применении этой формулы энергию беспорядочного движения электронов обычно отождествляют с тепловой энергией и приравнивают ее к $\frac{3}{2} kT$; теплоемкость же c_1 считают соответственно этому равной величине $\frac{3}{2} k$. Таким образом, получается следующее соотношение:

$$\frac{\chi}{\sigma} = \frac{3k^2}{e^2} T. \quad (17)$$

Что касается числового множителя, то при более точном расчете Лоренц получил для него, исходя из статистики Максвелла, 2 вместо 3. Важно, однако, не это, а то, что отношение $\frac{\chi}{\sigma}$ представляет собой универсальную величину, не зави-

сящую от природы металла и прямо пропорциональную его температуре (закон Видемана — Франца).

Эти выводы прекрасно подтвердились на опыте и считались долгое время наиболее убедительным доказательством справедливости исходных предпосылок изложенной теории.

Мы видим, однако, что эта теория приводит к противоречию, поскольку она требует большого числа электронов для объяснения их роли в теплопроводности металла и малого числа — для объяснения малой роли их в его теплоемкости. Это противоречие устраняется новой теорией, основанной на применении статистики Ферми, которая вместе с тем сохраняет практически неизменной величину отношения $\frac{\chi}{\sigma}$.

Согласно статистике Ферми, энергия $\bar{\epsilon}$ есть величина, от температуры не зависящая; зато c_1 представляет собой величину, прямо пропорциональную температуре и обратно пропорциональную $\epsilon_{\max}$.

Если мы составим их произведение, то $\epsilon_{\max}$ сократится и мы получим по-прежнему k^2T и, следовательно, прежнее значение для отношения $\frac{\chi}{\sigma}$ (с точностью до численного коэффициента).

Произведение средней энергии беспорядочного движения и теплоемкости в обоих случаях одинаково — в старой теории потому, что $\bar{\epsilon}$ пропорционально kT и $c_1 \simeq k$, тогда как в действительности $\bar{\epsilon}$ — величина постоянная, а c_1 пропорционально $\frac{k^2T}{\epsilon}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, Волновая механика, часть I, ОНТИ, 1933.
2. Я. И. Френкель, Статистическая физика, Изд. АН СССР, 1948.
3. В. Юм-Розери, Структура металлов и сплавов, ОНТИ, 1938.
4. Ф. Зейтц, Физика металлов, Гостехиздат, 1947.
5. Я. С. Уманский, Б. Н. Финкельштейн и М. Е. Блантер, Физические основы металловедения, Металлургиздат, 1949.
6. В. Г. Левич, Введение в статистическую физику, Гостехиздат, 1954.
7. Ф. Зейтц, Современная теория твердого тела, Гостехиздат, 1949.
8. Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, Гостехиздат, 1957.
9. Р. Пайерлс, Квантовая теория твердых тел, ИЛ, 1957.

ГЛАВА V

АБСОЛЮТНАЯ ВЕЛИЧИНА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ МЕТАЛЛОВ

§ 1. Средняя длина пробега электрона в веществе

Фундаментальным вопросом электронной теории металлов является вопрос о длине свободного пробега электронов, ибо этой длиной определяется как электропроводность, так и отчасти теплопроводность, поскольку она обусловлена переносом тепловой энергии электронами.

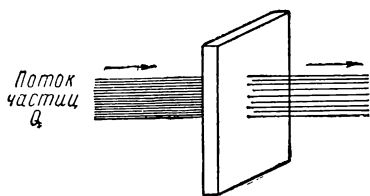


Рис. 17.

Мы попытаемся разъяснить характер этой величины и оценить ее численное значение, с тем, чтобы оценить порядок величины электропроводности (а также теплопроводности) металлов и объяснить ее температурную зависимость.

Для этого начнем с очень элементарной задачи, которая заключается в рассмотрении средней длины пути, пробегаемого в данном веществе посторонней частицей. Предположим, например, что пучок Q электронов влетает в очень тонкую пластинку из какого-нибудь вещества (рис. 17).

Вопрос ставится следующим образом: сколько частиц (электронов) пройдет через толщу пластинки, не испытав ни одного столкновения?

Частицы тела будем трактовать как круглые шарики с радиусом r , а падающие частицы — электроны — будем считать материальными точками. Электрон испытывает столкновение, если он налетает на один из этих шариков. Если рассматри-

вать пластинку на «просвет», то образующие ее шарики представляются в виде дисков или круглых мишеней радиуса r (рис. 18). Через пластинку пройдут без отклонения только те электроны, которые не «нацеливаются» на эти диски. Ясно, что последние образуют ажурную фигуру, изображенную на рис. 18, только в том случае, если толщина пластинки достаточно мала; если же толщина велика, то диски, лежащие на разных глубинах, перекроют друг друга. Можно всегда взять пластинку достаточно тонкой для того, чтобы такого перекрытия не получалось.

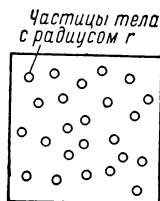


Рис. 18.

Обозначим площадь пластинки через S , а толщину ее — через dx . Объем пластинки равен $S dx$. Обозначим через n число атомов (шариков) в единице объема; общее число их в рассматриваемом слое равно

$$nS dx.$$

Площадь каждой мишени равна πr^2 . Общая площадь всех этих мишеней получится умножением их числа на площадь каждой из них:

$$\pi r^2 nS dx.$$

Если электрон, который мы можем трактовать как снаряд, попадет в эту площадь, он отклонится, а в противном случае не отклонится.

Предположим, что пластинка обстреливается совершенно беспорядочно параллельным пучком электронов. Из Q электронов, падающих на пластинку, некоторое число попадает в одну из мишеней. Это число dQ относится к общему числу Q , как площадь всех этих мишеней к площади всей пластинки.

Таким образом, уменьшение числа неотклонившихся электронов в рассматриваемом пучке при прохождении последним через пластинку выражается формулой

$$-\frac{dQ}{Q} = \frac{\pi r^2 nS dx}{S}.$$

Число отклонившихся электронов равно, следовательно, общему числу падающих электронов, умноженному на площадь всех мишеней и деленному на площадь всей пластинки.

Последняя площадь сокращается, и рассматриваемое число оказывается равным

$$-dQ = Q\pi r^2 n dx. \quad (1)$$

Предположим теперь, что мы имеем не пластинку, но тело любой толщины в направлении движения электронов, которые последовательно проходят один слой за другим.

Рассмотрим уменьшение числа электронов, движущихся в первоначальном направлении, при прохождении слоя толщины x . Для этого нужно проинтегрировать уравнение (1) от 0 до x , что дает:

$$\ln Q = -\pi r^2 n x + \text{const.}$$

Постоянная интегрирования должна быть выбрана таким образом, чтобы Q при $x=0$ принимало заданное начальное значение, т. е. Q_0 . Отсюда получаем:

$$\ln Q = -\pi r^2 n x + \ln Q_0$$

или

$$Q = Q_0 e^{-\mu x}, \quad (2)$$

где

$$\mu = \pi r^2 n. \quad (2a)$$

Коэффициент μ называется коэффициентом рассеивания частиц (электронов). Коэффициент этот равен площади атомных мишеней в единице объема.

Формулу (1) можно переписать следующим образом:

$$-\frac{dQ}{Q} = \frac{dx}{l}.$$

Отношение $\frac{dx}{l}$ можно, следовательно, определить как вероятность того, что какая-либо частица испытывает столкновение на пути dx ; при $dx=l$ это отношение равно единице.

Величина l представляет собой ту «среднюю длину пути», при прохождении которого электрон в среднем испытывает столкновение и которую обычно называют средней длиной свободного пробега.

Вероятность того, что электрон пройдет без столкновения путь, равный или больший x , определяется величиной $e^{-\frac{x}{l}}$; это следует из (2), если учесть, что

$$\frac{1}{l} = \mu = \pi r^2 n. \quad (2b)$$

§ 2. Средняя длина пробега электронов как величина, обратная коэффициенту рассеяния электронных волн

Формулы (2) и (2b) позволяют установить некоторое соответствие между двумя аспектами — корпускулярным и волновым — явлений, которые мы описывали выше, как движение пучка частиц через материальное тело. С этим пучком частиц может быть связано представление о распространении волн. Вместо того, чтобы говорить о движении пучка электронов через материальное тело, можно говорить о распространении через это тело некоторых «катодных» волн. При этом понятие длины свободного пробега утрачивает смысл и заменяется величиной коэффициента рассеяния волн μ . С волновой точки зрения формула (2) представляет собой уменьшение интенсивности проходящих через данное тело электронных волн благодаря рассеянию их в этом теле. Это рассеяние совершенно аналогично явлению рассеяния света при прохождении через мутную среду. В последнем случае световые лучи частично отклоняются от первоначального направления и рассеиваются в боковые стороны, благодаря чему интенсивность проходящего света убывает. Если описывать свет с корпускулярной точки зрения как движение атомов света — фотонов, то можно величину, обратную коэффициенту рассеяния, рассматривать как длину свободного пробега фотонов в мутной среде.

Таким образом, коэффициент рассеяния электронов μ естественно вычислить, исходя из волновых представлений, а затем обратное значение его определить как длину свободного пробега.

Этот осложненный путь необходим во всех тех случаях, когда де-бройлевская длина волны электронов сравнима или велика по отношению к межуатомным расстояниям. Так, например, при распространении через совершенно прозрачное тело световая волна не испытывает рассеивания, хотя это тело состоит из отдельных атомов, при столкновении с которыми фотоны должны были бы рассеиваться. Дискретность структуры тела не вызывает, следовательно, рассеяния света, если межуатомные расстояния малы в сравнении с длиной световых волн.

Этот вывод относится, впрочем, лишь к таким телам, которые являются *макроскопически однородными*, т. е. плотность которых, а вместе с ней и показатель преломления не испытывают заметных колебаний на расстояниях, сравнимых

с длиной волны. Реальные тела этому условию не удовлетворяют. Во всяком реальном теле — твердом, жидком или газообразном — происходят *флуктуации* (т. е. неправильные колебания) плотности, связанные с тепловым движением атомов или молекул. Таким образом, в каждый момент времени тело является фактически *неоднородным* в масштабе расстояний, не только сравнимых с длиной волны, но и значительно больших, причем неоднородность его, т. е. отклонение плотности от постоянного среднего значения, непрерывно меняется со временем.

Так, например, воздух рассеивает свет вследствие теплового движения его молекул, вызывающего местные флуктуации плотности. В случае газа интенсивность этого рассеянного света не зависит от температуры, так как молекулы газа движутся *независимо друг от друга* при любых температурах; скорость их движения не играет при этом никакой роли, так как рассеяние света зависит лишь от беспорядочного характера этого движения. Рассеяние света в чистом воздухе обуславливается, следовательно, не тем, что воздух состоит из отдельных частиц, с которыми сталкиваются фотоны, а тем, что эти частицы неправильно, и притом независимо друг от друга, меняют свое положение.

Аналогичные явления наблюдаются при прохождении света через твердые и жидкие тела, с той, однако, разницей, что в этом случае рассеивание оказывается зависимым от температуры, а именно — прямо пропорциональным абсолютной температуре¹⁾. Это доказывается непосредственными экспериментами и вытекает из теории, основанной на изложенных выше представлениях. Благодаря тепловому движению атомов в твердом или жидком теле расстояния между этими атомами, т. е. плотность образованного ими вещества, изменяются неправильно. Так как, однако, атомы в твердом или жидком теле не могут двигаться независимо друг от друга, как в газе, то обусловленные этим движением флуктуации плотности, а соответственно этому и коэффициент рассеивания, оказываются прямо пропорциональными абсолютной температуре.

Почему дискретная структура тела не вызывает рассеивания света, если атомы этого тела расположены правильным образом?

¹⁾ Такая зависимость имеет место лишь при не очень низких температурах — не ниже дебаевской. (Прим. ред.)

Это объясняется тем, что длина волны видимого света гораздо больше, чем расстояние между соседними атомами. При таких условиях «шероховатость», обусловленная дискретным строением тела, светом как бы не ощущается. Световые волны рассеиваются только тогда, когда «масштаб» этой шероховатости велик по сравнению с длиной волны или, по крайней мере, сравним с нею.

То же самое можно сказать и о распространении электронных волн через металл. Поскольку длина электронной волны больше, чем межуатомные расстояния, взаимодействие электронов с отдельными атомами не может вызывать их рассеивания; последнее происходит лишь благодаря флуктуациям плотности, обусловленным тепловым движением атомов в теле. Для электронов условие $\lambda \gg R$, где λ — длина волны, а R — межуатомное расстояние, выполняется лишь в случае относительно длинных волн, так как $\lambda_{\min}$ сравнимо с R . Однако и в этом случае рассеивание электронных волн при прохождении через металл (или какое-либо другое тело) прямо пропорционально абсолютной температуре:

$$\mu \sim T, \quad (3)$$

длина же свободного пробега обратно пропорциональна температуре: $l \sim \frac{1}{T}$.

В отношении своего рассеивания электронные волны не отличаются, следовательно, существенным образом от световых волн¹⁾. Это сразу объясняет давно известную и экспериментально установленную зависимость электропроводности металла от температуры.

§ 3. Зависимость электрического сопротивления металлов от температуры и примесей

Удельное сопротивление металлов выражается формулой

$$\frac{1}{\sigma} = \rho = \frac{2m\nu}{ne^2} \cdot \frac{1}{l} = \frac{2m\nu}{ne^2} \mu, \quad (4)$$

выведенной в предыдущей главе.

Если коэффициент рассеивания электронных волн μ прямо пропорционален абсолютной температуре, то и удельное сопро-

¹⁾ См. ниже гл. VII.

тивление металла должно быть прямо пропорционально температуре, ибо скорость электронов и их число от температуры не зависят. Этот результат находится в полном соответствии с опытными данными. Известно, что сопротивление всех металлов возрастает на $\frac{1}{273}$ от своей величины при нагревании на 1° , т. е. сопротивление металла растет по такому же закону, как давление газа при изменении температуры. Давление газа растет потому, что энергия теплового движения его частиц прямо пропорциональна температуре; сопротивление металла растет потому, что коэффициент рассеивания электронов в этом металле растет прямо пропорционально температуре.

Сказанное относится к абсолютно чистым металлам, не содержащим каких-либо примесей. В случае, если металл содержит незначительное количество примесей, т. е. каких-либо посторонних атомов, положение несколько усложняется. А именно, эти примеси искажают нормальное строение металла; они действуют на электронные волны примерно так, как пылинки действуют на распространение света в воздухе, вызывая дополнительное рассеивание.

Коэффициент рассеивания μ складывается, таким образом, из двух частей:

$$\mu = \mu_T + \Delta\mu, \quad (5)$$

из которых первая прямо пропорциональна температуре, тогда как вторая пропорциональна концентрации примесей и от температуры не зависит¹⁾). Соответственно этому и сопротивление металла содержит дополнительный член, пропорциональный концентрации примесей и не зависящий от характера примеси и от температуры. Этот результат находится в согласии с известным правилом Матиссена. Так, например, если к плохо проводящему металлу, скажем железу, прибавить небольшое количество хорошо проводящего металла, например серебра, то сопротивление не уменьшится, а, наоборот, увеличится на величину, пропорциональную количеству прибавленного серебра.

Таким образом, представление об электронных волнах, дополняющее представление об электронах и являющееся основой

¹⁾ До тех пор пока тепловое движение не влияет на эти примеси и последние не влияют на тепловое движение основных атомов твердого тела. (*Прим. ред.*)

для расчетов, относящихся к поведению электронов, приводит к объяснению зависимости сопротивления металла от температуры и содержания примесей. Более того, это представление позволяет правильно оценить порядок величины сопротивления металлов при данной температуре. Для того чтобы это сделать, мы воспользуемся упрощенным приемом, который сводится к тому, что рассмотрение флуктуаций плотности заменяется рассмотрением отклонений каждого атома от среднего положения. Если бы все атомы были неподвижны, то никакого рассеивания не происходило бы; коэффициент рассеивания был бы равен нулю. Значит, рассеивание света вызывается отклонением разных атомов от их средних положений. Каждый атом не покоится в определенной точке, а колеблется около нее с амплитудой, квадрат которой прямо пропорционален температуре. Мы можем, далее, считать, что рассеивает электронную волну не сам атом, но лишь тот шарик, который описывается, благодаря тепловому движению, его центром.

Соответственно этому мы можем положить:

$$\mu_T = \pi n \bar{\xi}^2,$$

где ξ обозначает амплитуду тепловых колебаний атома.

Эта формула сразу же дает значение коэффициента пропорциональности в выражении для удельного сопротивления металла.

Обозначим силу, которая стремится вернуть атом в положение равновесия, через $-f\xi$. Среднее значение потенциальной энергии колебаний, совершаемых атомом, равно

$$\frac{1}{2} f \bar{\xi}^2 = \frac{1}{2} kT.$$

Таким образом, коэффициент μ_T равен

$$\mu_T = \pi n \bar{\xi}^2 = \frac{\pi n k T}{f}. \quad (6)$$

Для того чтобы сопоставить этот результат с данными опыта, нужно еще выразить величину f через модуль упругости E .

Представим себе, что при абсолютном нуле температуры соседние атомы сместились по отношению друг к другу в опре-

деленном направлении на расстояние ξ ; расстояние между ними изменилось бы, следовательно, с R на $R + \xi$.

Относительное удлинение, которое при этом испытывает все тело, равно $\frac{\xi}{R}$.

Каждый атом занимает на поверхности тела, или в каком-либо его сечении, площадь R^2 ; значит, число атомов на единицу площади равно $\frac{1}{R^2}$. Сила, которая действует в растянутом металле на единицу площади, равна, следовательно, $f \xi \cdot \frac{1}{R^2}$. С другой стороны, согласно макроскопической теории упругости, она равна произведению относительного удлинения на модуль Юнга E , т. е.

$$E \cdot \frac{\xi}{R}.$$

Отсюда следует, что $f = ER$ и, далее, согласно (6)

$$\mu_T = \frac{\pi n k T}{ER}. \quad (7)$$

Представляет интерес сравнить эту величину коэффициента рассеивания с той величиной, которая получилась бы, если бы каждый атом рассеивал электроны так, как это предполагается в кинетической теории газов. При этом амплитуду тепловых колебаний нужно было бы заменить радиусом атома или, так как размеры атома в твердом теле практически совпадают с расстоянием между соседними атомами, межуатомным расстоянием R .

Мы получили бы при этом¹⁾

$$\frac{\mu_T}{n \pi R^2} = \frac{kT}{ER^3} = 10^{-2}. \quad (7a)$$

Этот результат непосредственно вытекает из того обстоятельства, что при комнатной температуре отношение амплитуды тепловых колебаний к расстоянию между атомами составляет примерно 0,1.

¹⁾ Действительно, $k \sim 10^{-16}$, $T \sim 10^2$, $R \sim 10^{-8}$ и $E \sim 10^{12}$.
(Прим. ред.)

Если предыдущее значение $\mu_T \approx 10^5$ (при $T \cong 10^3$) подставить в найденную выше формулу (4) для ρ , то мы получаем $\rho = 10^{-17} - 10^{-18}$ ед. CGSE. При умножении на $9 \cdot 10^{11}$ найдем удельное сопротивление металла в *ом·см*¹⁾. Теоретические значения, полученные таким образом, хорошо согласуются с опытными данными. Конечно, опытные данные для разных металлов довольно существенно отличаются друг от друга; однако найденная нами цифра дает правильный порядок их величины.

При низких температурах амплитуда тепловых колебаний атомов согласно квантовой теории спадает быстрее, чем T . Мы не будем останавливаться на выводе соответствующих формул. Заметим лишь, что в то время как μ быстро уменьшается, часть коэффициента рассеяния волн, зависящая от примесей ($\Delta\mu$) в формуле (5) остается неизменной. Поэтому при низких температурах практически все сопротивление металлов должно быть отнесено за счет примесей.

§ 4. Изменение электропроводности металлов при их плавлении

Тот факт, что электрическое сопротивление металлов прямо пропорционально температуре и обратно пропорционально модулю Юнга, объясняется тем, что это сопротивление возникает в результате рассеяния электронных волн на тепловых флуктуациях плотности металла. При плавлении металла число коллективизированных электронов не меняется, так же как и характер их коллективизации. Единственной величиной, которая при этом меняется, является модуль упругости (или всестороннего сжатия), который при плавлении большинства металлов уменьшается в несколько раз. Это уменьшение должно приводить к соответствующему увеличению флуктуаций плотности и, следовательно, к резкому, скачкообразному возрастанию согласно (7) коэффициента рассеяния μ_T (или длины пробега $l_T = \frac{1}{\mu_T}$), а следовательно, и к возрастанию электрического сопротивления, что и наблюдается на опыте. При плавлении большинства металлов

¹⁾ А именно, $\rho \sim 10^{-5} - 10^{-6}$ *ом·см*. Например, для меди при 0°C имеем $\rho_{\text{Cu}} = 1,59 \cdot 10^{-6}$ *ом·см*. (Прим. ред.)

электрическое сопротивление увеличивается в два-три раза (рис. 19)¹⁾.

Известны три металла (сурьма, висмут и галлий), при плавлении которых наблюдается уменьшение сопротивления. Однако в случае этих трех металлов плавление сопровождается увеличением плотности, а вместе с тем и возрастанием модуля сжимаемости. У всех же нормальных металлов при плавлении наблюдается уменьшение как плотности, так и модуля сжимаемости.

Расплавленные металлы обнаруживают при дальнейшем нагревании ряд аномалий: например, у некоторых металлов при

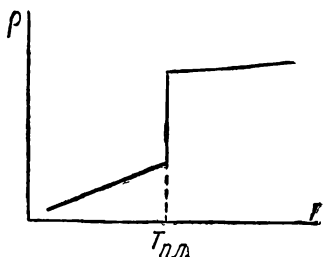


Рис. 19.

постоянном объеме сопротивление перестает расти с температурой, у других оно растет относительно медленно, т. е. более медленно, чем пропорционально абсолютной температуре²⁾.

Эти аномалии не получили еще должного истолкования и связаны, по-видимому, с тем, что в жидкостях атомы не расположены в идеальном порядке, и это расстройство порядка в связи с тем обстоятельством, что наиболее короткие электронные волны имеют длину, сравнимую с межуатомными расстояниями, вносит какое-то дополнительное сопротивление, отсут-

¹⁾ Однако для сравнения с теоретическими предсказаниями эти экспериментальные данные не очень подходят, так как в точке плавления происходит скачок удельного объема. Строго говоря, следует сравнивать величины ρ в жидком и твердом состояниях, отнесенные к одинаковому объему и одинаковому количеству вещества. (Прим. ред.)

²⁾ Необходимо также учесть, что обычно пользуются табличными температурными коэффициентами электросопротивления жидких металлов, измеренными при постоянном давлении, тогда как теоретические расчеты ведутся при условии постоянного объема. (Прим. ред.)

ствующее в случае твердого состояния. В отношении рассеивания света прозрачными телами такой аномалии не наблюдается, и световые волны рассеиваются в жидкости по такому же закону как и в твердых телах, т. е. прямо пропорционально температуре. Но это связано, вероятно, с тем, что световые волны в тысячу раз длиннее, чем расстояние между атомами, в то время как длина электронных волн приближается к этому расстоянию.

§ 5. Сверхпроводимость

Ряд металлических веществ (свинец, ртуть, олово и др.) при понижении температуры до $1^\circ - 10^\circ \text{K}$ *внезапно* теряют свое электрическое сопротивление. При этом примеси не играют роли.

Это явление, называемое сверхпроводимостью, существенным образом отличается от того постепенного уменьшения сопротивления, которое является общим свойством всех металлов.

Сверхпроводимость — весьма распространенное явление, встречающееся у большинства металлов в нижней половине средней части периодической системы элементов, а также у ряда сплавов из несверхпроводящих элементов.

Следует отметить тот интересный факт, что те металлы, которые становятся сверхпроводящими при очень низких температурах, обладают в нормальном состоянии относительно малой электропроводностью.

Экспериментальное исследование теплоемкости металлов, которые становятся сверхпроводящими при понижении температуры, показывает, что выше этой температуры теплоемкость складывается из двух членов, так же как и у обыкновенных металлов:

$$c = \alpha T^3 + \beta T.$$

Первый член обусловлен колебаниями атомов металла, второй — коллективизированными электронами.

При переходе в сверхпроводящее состояние второй член исчезает и теплоемкость сводится к первому члену, пропорциональному кубу абсолютной температуры. Таким образом, свободные электроны как бы исчезают, и переход в сверхпроводящее состояние является переходом из обыкновенного проводящего состояния в состояние *диэлектрическое*. Вопреки обычному представлению о том, что в сверхпроводящем состоянии проводимость металла должна равняться бесконечности, она

на самом деле обращается в нуль. Способность же металла пропускать электрический ток без всякого сопротивления обуславливается другим фактором, который нельзя смешивать с обычной проводимостью.

Мной давно уже высказывалась гипотеза о том, что сверхпроводимость следует трактовать как *сверхполяризуемость* вещества, в которое превращается рассматриваемый металл ниже определенной температуры и которое является диэлектриком с бесконечно большой диэлектрической проницаемостью, а не металлом с бесконечной электропроводимостью. Напомним, что при диэлектрической поляризации изолирующего тела связанные электроны смещаются *совместно* в направлении электрического поля. Это смещение имеет обычно весьма малую величину и не нарушает связи электронов с соответствующими атомами. В случае сверхпроводника смещаемость электронов настолько велика, что электроны оказываются способными переходить совместно (т. е. одновременно) от одного атома к соседнему. Этот переход должен совершаться если не по всему кристаллу, то по крайней мере отдельными цепочками, которые перемещаются в продольном направлении, создавая электрический ток¹⁾.

Диэлектрическая проницаемость веществ, не имеющих постоянных дипольных моментов, от температуры не зависит. Естественное, что температура не оказывает влияния и на согласованное перемещение электронов от атома к атому в сверхдиэлектриках. Они движутся наподобие альпинистов, которые связаны друг с другом веревкой: если один из них выходит из строя благодаря неправильности рельефа (обусловленной тепловым движением атомов), то соседи возвращают его обратно.

Это представление подкрепляется тем обстоятельством, что при переходе в сверхпроводящее состояние магнитная проницаемость, а следовательно, и магнитная индукция обращаются в нуль.

¹⁾ Выше было указано, что скорость коллективизированных электронов в металлах очень слабо зависит от температуры. При таких условиях представляется несколько странным, что уменьшение последней до нескольких градусов абсолютной шкалы может вызвать столь существенное изменение в *характере* их движения и связи с положительными ионами. Однако факты свидетельствуют о том, что в случае ряда металлов, особенно с плохой проводимостью, такое изменение действительно имеет место.

По электромагнитной теории света скорость распространения электромагнитных волн равна скорости света в пустоте, деленной на квадратный корень из произведения диэлектрической и магнитной проницаемости. Если первая обращается в бесконечность, то вторая, естественно, должна обращаться в нуль¹⁾.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, Волновая механика, часть I, ОНТИ, 1933.
2. Я. И. Френкель, Статистическая физика, Изд. АН СССР, 1948.
3. В. Юм-Розери, Структура металлов и сплавов, ОНТИ, 1938.
4. Ф. Зейтц, Физика металлов, Гостехиздат, 1947.
5. Ф. Зейтц, Современная теория твердого тела, Гостехиздат, 1949.
6. В. Л. Гинзбург, Сверхпроводимость, Изд. АН СССР, 1946.
7. Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, Гостехиздат, 1957.
8. Р. Пайерлс, Квантовая теория твердых тел, ИЛ, 1957.

¹⁾ Следует указать, что изложенная здесь точка зрения автора на механизм явления сверхпроводимости, по-видимому, не нашла своего подтверждения. В последнее время было обнаружено, что явление сверхпроводимости зависит и от свойств кристаллической решетки ионов. А именно, оказалось, что критическая температура для фазового перехода сверхпроводник — нормальный металл зависит существенным образом от изотопического состава ионов металла. В самое последнее время появились работы американских физиков Дж. Бардина, Л. Купера и И. Шриффера и, независимо от них, академика Н. Н. Боголюбова с сотрудниками, в которых показано, что система электронов в металле, образующая газ заряженных фермиевских квазичастиц, благодаря взаимодействию с ионной решеткой — газом фононов — может при некоторых условиях находиться в сверхпроводящих состояниях, отделенных «щелью» запрещенных энергий от нормальных металлических состояний. Возможно также, что элементарные носители тока в системе электронов сверхпроводника подчиняются не статистике Ферми, а другой квантовой статистике — Бозе — Эйнштейна, что при некоторых дополнительных условиях может обуславливать характерные свойства сверхпроводников. (*Прим. ред.*)

ГЛАВА VI

МАГНЕТИЗМ

Металлы, как и все другие тела в природе, обладают теми или иными магнитными свойствами. Магнитные свойства металлов имеют специфические особенности благодаря наличию в них системы коллективизированных электронов. Элементарными носителями магнитного момента являются, во-первых, спиновые магнитные моменты электронов, а во-вторых, магнитные моменты, создаваемые переносным («орбитальным») движением электронов вблизи ионов металла.

Все магнитные явления в веществе можно разделить на две группы: (1) слабомагнитные явления, которые проявляются только в присутствии внешнего магнитного поля, и (2) сильномагнитные явления, которые обусловлены главным образом внутренними взаимодействиями между электронами в веществе. К первому типу относятся хорошо известные диамагнетизм и парамагнетизм. Характерным признаком диамагнетизма является отрицательная магнитная восприимчивость (коэффициент пропорциональности между намагниченностью вещества и создающим ее внешним магнитным полем), а парамагнетизма — положительная восприимчивость. Диамагнетизм есть, грубо говоря, простое проявление закона индукции для микротоков. При включении внешнего магнитного поля по правилу Ленца возникают индукционные микротоки, магнитный момент которых направлен против внешнего поля, их создавшего (отсюда и получается отрицательная восприимчивость). Парамагнетизм является результатом упорядоченной ориентации присущих электронам спиновых и атомам орбитальных магнитных моментов в направлении, параллельном внешнему намагничивающему полю (положительная восприимчивость). При отсутствии поля эти моменты из-за теплового движения и в силу отсутствия внутренних ориентирующих сил распределены по направлениям хао-

тически и не дают результирующего магнитного момента по всему объему образца металла.

К сильномагнитным телам относятся такие металлы, в которых внутренние силы взаимодействия между электронами приводят либо к параллельной самопроизвольной (при отсутствии внешнего магнитного поля) ориентации спиновых магнитных моментов (ферромагнетизм), либо к их антипараллельной, но упорядоченной ориентации (в «шахматном» порядке) (антиферромагнетизм). К группе сильномагнитных тел следует также отнести и металлы-сверхпроводники, где внутреннее взаимодействие электронов приводит к аномально большому диамагнитному эффекту.

Здесь мы подробнее рассмотрим лишь два наиболее типичных для металлов случая: парамагнетизм металлов, не зависящий от температуры (см. § 1), и ферромагнетизм (§§ 2—5). Что касается диамагнитных металлов, то их диамагнетизм может быть обусловлен как коллективизированными электронами (например в случае висмута, цинка, олова, бериллия, магния, индия, кадмия, галлия, графита и др.), так и связанными внутренними электронами (ионами) (например в случае меди, золота, серебра и др.).

§ 1. Парамагнетизм металлов, не зависящий от температуры

В случае обычных парамагнитных тел магнитная восприимчивость, т. е. отношение магнитного момента M , индуцируемого данным внешним полем, к напряженности этого поля H , равно, согласно теории Ланжевена,

$$\chi = \frac{N\mu^2}{3kT},$$

где N обозначает число частиц (атомов), а μ — магнитный момент одной из них. Эта формула справедлива лишь при относительно слабых полях или не слишком низких температурах. В случае очень сильных полей или очень низких температур она становится непригодной, так как при $\frac{N}{T} \rightarrow \infty$ намагниченность должна стремиться к насыщению, соответствующему установлению всех элементарных магнетиков в направлении внешнего поля; при этом χ стремится, очевидно, к нулю.

Магнетизм металлических тел обнаруживает ряд черт, сходных с магнетизмом неметаллических парамагнитных тел. Однако, как показывает опыт, восприимчивость парамагнитных металлических тел оказывается *не зависящей от температуры*.

Рассмотрим обычное металлическое тело, в котором N коллективизированных электронов распределены по $\frac{N}{2}$ различным квантованным состояниям попарно с противоположным направлением магнитных осей (спинов) (рис. 20). Это распределение соответствует минимуму полной (кинетической) энергии в *отсутствие*

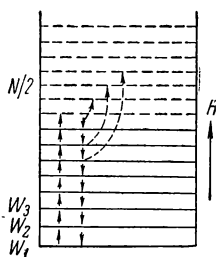


Рис. 20.

магнитного поля. При включении магнитного поля, параллельного одному из двух направлений проекций спинов электронов, электроны с противоположно направленными спинами стремятся повернуться на 180° . При этом, однако, согласно принципу Паули, они должны перейти на более высокие этажи, оставшиеся вакантными при $H=0$, так как два электрона с одинаково направленными спинами не могут находиться в одном и том же этаже. Крайний электрон перейдет в следующий этаж, следующий—на три этажа выше, следующий—на пять этажей

выше, и т. д. Этот процесс будет продолжаться до тех пор, пока уменьшение магнитной энергии $2\mu H$ будет больше увеличения кинетической энергии. В случае Z -го перемещаемого электрона, при $Z \ll \frac{N}{2}$, это возрастание равно $(2Z - 1)\Delta\epsilon$, где $\Delta\epsilon$ — вы-

сота этажей на уровне $\frac{N}{2}$ -го этажа. При $Z \gg 1$ можно в этом выражении пренебречь 1. В результате оказывается, что дальнейшее перемещение электронов в верхние этажи прекратится при $2Z\Delta\epsilon = 2\mu H$, т. е., следовательно, число непарных электронов, оси которых совпадают по направлению с магнитным полем, равно

$$2Z = \frac{2\mu H}{\Delta\epsilon}$$

Умножая это выражение на магнитный момент одного электрона и деля на напряженность поля H , получим магнитную восприимчивость рассматриваемого металла

$$\chi = \frac{2\mu^2}{\Delta\epsilon}$$

или, так как $\Delta\epsilon \cong \frac{\epsilon_{\max}}{N}$, то

$$\chi = \frac{N\mu^2}{\epsilon_{\max}}. \quad (1)$$

Это выражение весьма сходно с приведенным выше классическим выражением теории Ланжевена, отличаясь от него заменой средней тепловой энергии kT (максимальной) энергией $\epsilon_{\max}$ коллективизированных электронов при $T=0$ (в предположении, конечно, что $\epsilon_{\max} \gg kT$). Так как $\mu \cong 10^{-20}$ CGS и $\epsilon_{\max} = 2 \cdot 10^{-11}$ эрг (что соответствует 10 eV), то в случае единицы объема металла ($N \cong 10^{23}$) для χ получается значение порядка 10^{-7} , в полном согласии со значениями, наблюдаемыми на опыте.

Таким образом, формула (1), полученная Паули в 1927 г., вполне объясняет экспериментальные факты¹⁾.

§ 2. Основы квантовой теории ферромагнетизма

Парное распределение электронов по ступенькам энергетической лестницы является правилом, из которого, однако, имеются исключения²⁾. Тела, в которых имеют место эти исключения, характеризуются при абсолютном нуле температуры

¹⁾ При более точном расчете необходимо учитывать: 1) электрическое и магнитное взаимодействие коллективизированных электронов с ионной решеткой и между собой, 2) диамагнетизм электронов по Ландау (диамагнитная восприимчивость электронного газа, как показал Л. Д. Ландау в 1930 г., составляет $\frac{1}{3}$ от парамагнитной восприимчивости, приведенной в тексте), 3) диамагнитный или парамагнитный эффект ионного остова металла. (Прим. ред.)

²⁾ Здесь следует подчеркнуть, что квантовая природа электронов обуславливает зависимость электростатической энергии системы электронов от их результирующего спинового магнитного момента, даже если не учитывать чисто магнитного взаимодействия между спинами электронов. Так, например, в случае «идеального» электронного газа, как мы видели в § 1, изменение (увеличение) результирующего магнитного момента газа приводит к резкому возрастанию кинетической энергии газа, это и обуславливает слабый и практически не зависящий от температуры парамагнетизм щелочных металлов. В других случаях, наоборот, минимуму (электростатической) энергии системы электронов может соответствовать сильно намагниченное состояние, что и реализуется в ферромагнитных металлах (см. ниже). (Прим. ред.)

и при отсутствии магнитного поля одинаковым направлением электронных спинов и соответственно этому распределением электронов поодиночке в каждом этаже (рис. 21), — это ферромагнитные тела.

Рассмотрим, прежде всего, причину этих исключений. Энергия металла определялась выше как сумма кинетических энергий отдельных электронов и некоторой постоянной величины, которая трактовалась нами как потенциальная энергия электронов; предполагалось, что она не зависит от той или иной ориентации проекций электронных спинов. Последнее предположение является неправильным, так как в действительности потенциальная энергия зависит от среднего расстояния между электронами, а согласно волновой механике вероятность нахождения двух электронов поблизости друг от друга существенно зависит от ориентации проекций их спиновых магнитных моментов.

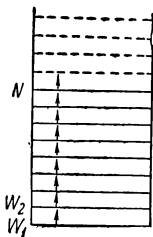


Рис. 21.

Поведение электрона описывается современной волновой механикой статистическим образом, исходя из рассмотрения соответствующей ему системы волн. А именно, зная амплитуду волны (волновую функцию) $\psi(x, y, z)^1$, которая характеризует электрон (движущийся с постоянной энергией), можно определить вероятность нахождения его в элементе объема $dv = dx \cdot dy \cdot dz$ по формуле

$$|\psi(x, y, z)|^2 dv.$$

Аналогичным образом, поведение совокупности двух электронов описывается волновой функцией от шести координат $\psi(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2)^2$ таким образом, что вероятность одновременного нахождения обоих электронов в элементах объема

¹ Строго говоря, к трем пространственным координатам x, y, z следует добавить еще четвертую спиновую координату s . Если в теории не учитываются магнитные (спиновые) взаимодействия, то полная волновая функция может быть представлена в виде произведения «координатной» части $\psi(x, y, z)$ на «спиновую» $C(s)$. (Прим. ред.)

² Эту волновую функцию двух электронов также следует записать в виде произведения координатной части, приведенной в тексте, на спиновую функцию $C(s_1, s_2)$ от двух спиновых переменных. (Прим. ред.)

$dv_1 = dx_1 \cdot dy_1 \cdot dz_1$ и $dv_2 = dx_2 \cdot dy_2 \cdot dz_2$ выражается формулой

$$|\psi(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2)|^2 dv_1 dv_2.$$

Если считать электроны не взаимодействующими друг с другом, то функция ψ может быть представлена в виде произведения функций от координат отдельных электронов, и предыдущая формула выражает в этом случае обычный закон умножения вероятностей для не зависящих друг от друга событий.

В волновой механике два (или более) разных электрона являются принципиально неотличимыми друг от друга. Предполагаемая различимость их в классической механике основана на возможности описать движение каждого из них как *непрерывное* изменение его положения в пространстве. В волновой механике подобное описание является невозможным и вместе с ним отпадает возможность различать по существу неразличимые, т. е. тождественные, частицы.

Эта принципиальная неразличимость двух одинаковых частиц, например электронов, выражается *симметрией* функции $|\psi(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2)|^2$ (мы для краткости перепишем ее в виде $|\psi(1, 2)|^2$) от координат обеих частиц, т. е. равенством

$$|\psi(1, 2)|^2 = |\psi(2, 1)|^2,$$

из которого следует ¹⁾:

$$\psi(1, 2) = \pm \psi(2, 1)$$

или

$$\psi(1, 2) = -\psi(2, 1).$$

Второе равенство исключает возможность совпадения положений обоих электронов, так как при $x_1 = x_2$, $y_1 = y_2$, $z_1 = z_2$ функции $\psi(1, 2)$ и $\psi(2, 1)$ должны были бы совпадать по величине и по знаку, что возможно лишь при $\psi(1, 2) = \psi(2, 1) = 0$.

¹⁾ Если учесть спиновые функции, то будем иметь:

$$|\psi(1, 2)|^2 \cdot |C(s_1, s_2)|^2 = |\psi(2, 1)|^2 \cdot |C(s_2, s_1)|^2,$$

откуда следует, что $C(s_1, s_2) = \pm C(s_2, s_1)$. Из квантовой механики известно, что полная волновая функция системы многих электронов всегда должна быть антисимметричной, т. е. менять знак при обмене местами четверки координат любой пары электронов. Поэтому в нашем случае, если координатная функция симметрична, то спиновая должна быть антисимметричной, и наоборот. (*Прим. ред.*)

«Антисимметричная» функция координат обоих электронов описывает их движение в том случае, когда направления проекций их спинов одинаковы (так называемое «ортосостояние»); другая — симметричная — функция относится к случаю, когда спиновые проекции обоих электронов имеют противоположные направления («парасостояние»).

Различие между орто- и парасостоянием может быть обнаружено лишь в том случае, когда электроны находятся в *разных* квантованных состояниях $\phi_\alpha(1)$ и $\phi_\beta(2)$. А именно, из этих двух индивидуальных функций можно построить две функции от координат обоих электронов: симметричную $\phi_\alpha(1)\phi_\beta(2) + \phi_\alpha(2)\phi_\beta(1)$ и антисимметричную $\phi_\alpha(1)\phi_\beta(2) - \phi_\alpha(2)\phi_\beta(1)$.

Если оба индивидуальных состояния одинаковы ($\alpha = \beta$), то антисимметричная функция, соответствующая ортосостоянию, отпадает, т. е. это состояние оказывается невозможным.

Для суждения об относительной выгодности или невыгодности состояний различных типов, необходимо сравнить их энергии, и притом не только кинетические, но и потенциальные. Взаимная потенциальная энергия двух электронов может быть определена как среднее значение величины

$$U(1, 2) = \frac{e^2}{r_{1,2}}.$$

В случае ортосостояния она должна быть меньше, чем в случае парасостояния, так как малые значения $r_{1,2}$ в первом случае должны встречаться реже, чем во втором. Таким образом, при равенстве других условий, т. е. равенстве кинетических энергий, ортосостояние является более выгодным, чем парасостояние. В некоторых случаях, однако, это соотношение остается в силе и при сопоставлении пара- и ортосостояний с *различными* кинетическими энергиями. Именно этот случай мы и встречаем в ферромагнитных явлениях. Он характеризуется тем, что минимум полной энергии достигается при одинаковом направлении проекций спинов всех N электронов, которые при этом описываются антисимметричной функцией от всех пространственных координат (точнее, троек координат x, y, z) и связаны с различными квантованными состояниями — по одному на каждый. Следует помнить, что выгодность этого ортосостояния основывается не на *магнитном* взаимодействии электронов, а на их электрическом взаимодействии, которое оказывается уменьшенным благодаря тому, что при этом появляются силы,

отталкивающие электроны друг от друга. Что же касается магнитных моментов электронов, то они складываются в результирующий момент M , который является лишь указателем характера движения всей системы и имеет второстепенное значение при определении ее энергии в заданном внешнем магнитном поле¹⁾.

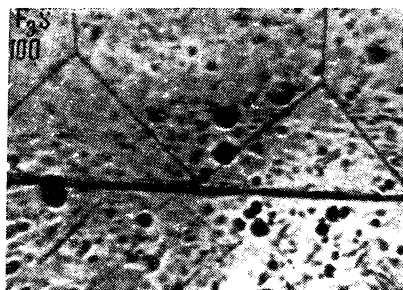
§ 3. Причины дробления ферромагнитного тела на домёны

Из предыдущего следует, что ферромагнитное тело при низких температурах должно быть намагничено в каком-либо направлении, т. е. должно представлять собой постоянный магнит. В действительности это наблюдается только в некоторых случаях, в большинстве же случаев ферромагнитные тела в отсутствие внешнего магнитного поля кажутся ненамагниченными. На самом деле, однако, они состоят из отдельных небольших областей, которые полностью намагничены в различных направлениях, так что в среднем магнитного поля не дают. Эти области принято называть «домёнами». Наличие «домённой структуры» обнаруживается непосредственно, если покрыть поверхность хорошо отполированного ферромагнитного кристалла тонкой взвесью магнитных частиц: порошок сгущается главным образом в местах стыков отдельных домёнов и «вырисовывают» выход последних на поверхность кристалла. Пример таких порошковых фигур (полосы Биттера — Акулова) приведен на рис. 22, на котором изображена снятая через микроскоп фотография порошковых осадков с поверхности ненамагниченного монокристалла кремнистого железа.

Домённая структура ферромагнитных тел объясняется тем, что *магнитные* силы, действующие между элементарными магнетиками (т. е. электронами), стремятся не намагнитить, но, наоборот, размагнитить тело, т. е. разбить его на замкнутые магнитные цепи, соседние звенья которых соприкасаются друг с другом противоположными полюсами (рис. 23). Этим размагничивающим силам противодействуют на малых расстояниях

¹⁾ Изложенное представление о природе ферромагнетизма было впервые высказано автором в 1928 г. Квантовые «силы», способствующие параллельной ориентации электронных спинов благодаря их электростатическому взаимодействию, обычно называют «обменными» силами.

квантовые эффекты (обменные силы), о которых шла речь выше и которые стремятся установить проекции спинов электронов в одном и том же направлении. Эти эффекты, или, вернее, соответствующие им (по существу электрические) силы, на



a)



б)

Рис. 22.

малых расстояниях гораздо сильнее магнитных, обусловленных взаимодействием между магнитными моментами электронов. Однако они убывают с увеличением расстояния гораздо быстрее магнитных сил, которые поэтому при относительно больших

расстояниях получают преобладающее влияние. В результате действия этих факторов на малых расстояниях электроны объединяются друг с другом в однородно намагниченные области или домены; последние же под влиянием магнитных сил принимают различные ориентации, которые в среднем взаимно компенсируют свое магнитное действие. Пограничные области, точнее гра-

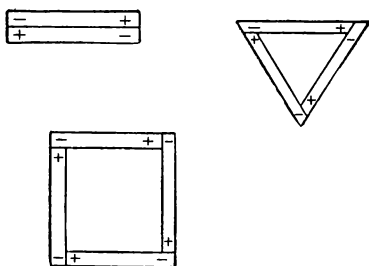


Рис. 23.

ничные слои между соседними доменами, обладают избыточной энергией, которая прямо пропорциональна их поверхности и которую поэтому можно трактовать как поверхностную энергию или как поверхностное натяжение.

Исходя из этих представлений, можно определить средние линейные размеры отдельных домёнов. При этом оказывается, что линейные размеры домёнов l не имеют вполне определенной величины, но возрастают пропорционально квадратному корню из линейных размеров L всего тела ($l \approx 0,01\sqrt{L}$ см). Этот результат (впервые установленный Я. Г. Дорфманом и автором в 1930 г.)¹⁾ может быть выведен следующим образом.

Обозначим магнитный момент единицы объема ферромагнитного тела при полном насыщении через I — намагниченность. Если объем домёна равен $v = l^3$, то его магнитный момент μ выражается произведением Iv , а напряженность магнитного поля, создаваемого в его центре окружающими домёнами (и направленного приблизительно в ту же сторону, как и его собственный момент), равна по порядку величины $\frac{\mu}{l^3} = \frac{\mu}{v}$. Таким образом, расщепление тела с данным объемом V на $N = \frac{V}{v}$

«магнитных капелек», т. е. домёнов с различным образом ориентированной намагниченностью, связано с уменьшением энергии их магнитного взаимодействия на величину порядка $N \frac{(Iv)^2}{v} = V I^2$. При этом, однако, магнитный момент капелек, которые находятся на поверхности тела, остается нескомпенсированным. Можно показать, что из-за этого энергия магнитного взаимодействия капелек тела увеличится на величину $I^2 S$, пропорциональную площади поверхности S тела. К этому следует еще добавить поверхностную энергию между соседними домёнами, о которой упоминалось выше, равную по порядку величины $\frac{V}{l} \sigma$, где $\frac{V}{l}$ — порядок площади всех капелек, а σ — поверхностное натяжение.

Таким образом, полная энергия тела U будет равна

$$U = -I^2 V + I^2 S l + \frac{V}{l} \sigma + \text{const.}$$

Следует так определить линейную величину капелек l , чтобы U было минимально (считая объем V и площадь S тела

¹⁾ Более детальная теория доменной структуры ферромагнитных кристаллов, учитывающая их кристаллографическую магнитную анизотропию, была разработана в 1935 г. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшицем. (Прим. ред.)

постоянными). Имеем $\frac{\partial U}{\partial l} = 0$ при $V = \text{const}$ и $S = \text{const}$, т. е.

$$\text{откуда} \quad I^2 S - \frac{V \sigma}{l^2} = 0,$$

$$l = \sqrt{\frac{V \sigma}{S}} = \frac{V \sigma L}{I}.$$

Поверхностное натяжение σ может быть вычислено из температуры Кюри, при которой и выше которой спонтанная намагниченность исчезает и оказывается равной (для железа) $A l^2 \delta$, где δ — толщина прослоек между различными доменами (величина порядка 10^{-5} см), а A — численный коэффициент порядка 10^4 (согласно Вейссу, см. следующий параграф). Таким образом, для тела с линейными размерами порядка 1 см l оказывается равным примерно 10^{-2} см. Можно показать далее, что при $L \leq 10^{-4}$ см тело вовсе не расщепляется на домены, т. е. сохраняет полностью момент IL^3 , соответствующий спонтанной намагниченности его во вполне определенном направлении. Этот вывод теории был также подтвержден опытами над мелкодисперсными суспензиями ферромагнитных тел (однодоменная магнитная структура).

Изменение направления намагниченности внутри всех доменов на противоположное не меняет энергии тела. Отсюда следует, что во всяком ферромагнитном теле домены должны располагаться парами (в случае одноосных кристаллов, вроде кобальта, — с двумя противоположными направлениями; в случае трехосных кристаллов, вроде железа, — с тремя парами взаимно-перпендикулярных направлений). В тех случаях, когда одно из двух возможных направлений домена не определяется симметрией кристаллической структуры, роль последней играют внутренние напряжения в теле. Так, например, в сильно растянутой проволоке домены намагничиваются либо в продольном, либо в поперечном направлении (в последнем случае они остаются при этом беспорядочно распределенными по азимуту), в зависимости от знака коэффициента магнитострикции (характеризующего изменение линейных размеров тела в направлении его намагничивания)¹⁾.

¹⁾ Характер магнитной структуры, т. е. форма и размеры доменов, типы их соседств, места расположения их граничных слоев, особенности этой структуры у границ кристаллитов образца, у его внешней поверхности, около различных включений и искажений кри-

§ 4. Техническая кривая намагничивания ферромагнитных тел

Мы можем теперь перейти к действию, оказываемому внешним магнитным полем на состояние ферромагнитного тела.

Это действие нельзя назвать намагничиванием в обычном смысле, поскольку отдельные области (домёны) тела оказываются спонтанно намагничёнными в разных направлениях. Таким образом, магнитное поле не вызывает намагничивания, но лишь вскрывает его наличие. Это «вскрытие» осуществляется в несколько этапов. Сначала, в случае слабых полей, домёны с выгодным направлением намагничивания (образующим с направлением поля острый угол) постепенно растут за счет соседних (парных или непарных) домёнов с невыгодным направлением намагничивания (образующим с направлением магнитного поля тупой угол). Этот рост, осуществляемый путем постепенного перемещения граничных слоев между домёнами обоого сорта, называется *процессом смещения границ*. В случае одноосных кристаллов, при совпадении направления магнитного поля с направлением спонтанной намагничённости, в одном из двух типов домёнов дело этим и ограничивается, заканчиваясь практически полной ликвидацией домёнов, антипараллельно намагничённых по отношению к внешнему полю.

В общем случае, когда направление поля не совпадает ни с одной из легких осей (т. е. осей, вдоль которых направлена намагничённость в домёнах в отсутствие поля и которые обычно совпадают с главными кристаллографическими направлениями ферромагнитного кристалла) намагничивания или когда таких осей много (например, в случае железа или никеля), за процессом смещения границ следует второй процесс — вращения векторов намагничённости в отдельных («слившихся») домёнах от наиболее легких направлений к более трудным, но зато более близким к направлению внешнего магнитного поля. Этот процесс называется «вращением». По окончании этого вращения все тело представляется одним громадным домёном, в котором, однако, направление намагничивания более или менее отлично от направления внешнего поля. Следующий этап намагничивания, осуществляющийся в случае очень сильных полей, сво-

сталлической решетки необычайно структурно чувствительны и могут заметно изменяться даже при очень слабых изменениях структуры, формы образца, внешних напряжений и т. п. (*Прим. ред.*)

дится к дальнейшему повороту намагничивания, в смысле дальнейшего приближения его к направлению самого магнитного поля. И наконец, последний этап намагничивания (строго говоря, неотделимый от предыдущего) сводится к увеличению намагниченности за счет поворота магнитных осей *отдельных* электронов, которые, благодаря дезорганизующему действию теплового движения, оставались повернутыми, так сказать, «против течения», т. е. против преобладающего направления намагниченности (так называемый «парапроцесс»).

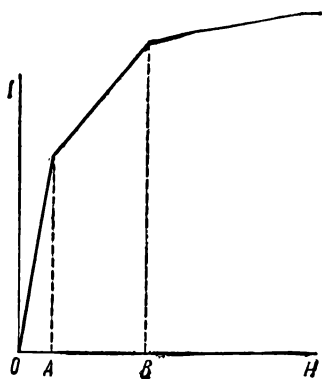


Рис. 24.

Соответственно этому кривая «намагничивания» ферромагнитного тела (так называемая нулевая или начальная кривая, исходное магнитное состояние для которой соответствует отсутствию результирующей намагниченности в теле, т. е. — размагниченное) имеет схематический вид, изображенный на рис. 24, при этом область процессов смещения отвечает отрезку OA , а область вращения — отрезку AB ; дальнейшая часть кривой соответствует последним двум этапам процесса намагничивания.

Следует отметить, что домены отнюдь не совпадают с отдельными кристаллитами или даже с отдельными однородными (в отношении внутренних напряжений второго рода) областями, но, вообще говоря, пересекают границы между этими областями. В ряде случаев, однако, они «застывают» на этих границах у различных инородных включений, мест искажения кристаллической решетки и т. п. и требуется некоторая «встряска» (т. е. механический или электромагнитный толчок) или же достаточно сильное магнитное поле, чтобы граница между двумя доменами «перескочила» через естественную границу между кристалликами. Существованием такого рода «естественных границ», в виде небольших областей с сильными локальными напряжениями, обуславливается *необратимость* процесса намагничивания, связанные с ним явления гистерезиса и остаточной намагниченности. Под влиянием достаточно сильных и частых толчков — механических или электро-

магнитных — эти явления исчезают и кривая намагничивания становится однозначной (так называемая «идеальная кривая намагничивания»), тогда как реальная кривая намагничивания характеризуется более или менее резко выраженной гистерезисной петлей (рис. 25). Естественно, что при таких условиях наклеп ферромагнитного материала усиливает необратимость и, в частности, увеличивает остаточную намагненность I_R (при $H \rightarrow 0$), а также коэрцитивную силу (H_c), т. е. обратное поле, необходимое для ликвидации остаточной намагненности.

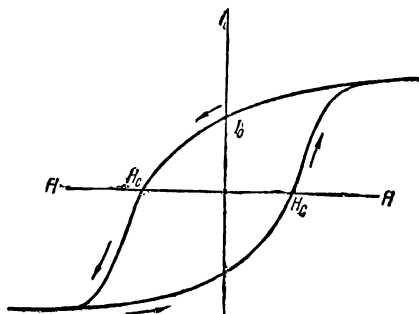


Рис. 25.

Ввиду этого оказывается возможным измерить наклеп ферромагнитного тела (т. е. величину имеющихся в нем внутренних напряжений первого и, в особенности, второго рода) по величине остаточной намагненности или коэрцитивной силе. При отсутствии внутренних напряжений первая часть кривой намагничивания (OA) становится практически вертикальной, что соответствует бесконечно большой начальной величине магнитной восприимчивости вещества¹⁾.

¹⁾ Зависимость магнитных свойств ферромагнетика (формы нулевой кривой намагничивания, петли магнитного гистерезиса и т. п.) от его структурного состояния открывает широкие возможности изучать это состояние по измерению магнитных свойств. Эта связь магнитных свойств со структурой положена в основу так называемого магнитного структурного анализа, который нашел широкое практическое применение в металловедении и в промышленных методах магнитного контроля в металлургической и машиностроительной промышленности (например, в виде магнитных коэрцитиметров системы М. Н. Михеева и др.). (Прим. ред.)

§ 5. Теория внутреннего молекулярного поля

Первоначальная (доквантовая) количественная теория ферромагнитных явлений П. Вейсса (1907 г.) была построена на предположении, что эффективное поле H_{eff} , действующее внутри тела, связано с внешним полем H соотношением

$$H_{\text{eff}} = H + AI, \quad (2)$$

где I представляет собой намагниченность (единицы объема) тела, а A — коэффициент пропорциональности. Произведение $AI = H_i$ представляет собой введенное Вейссом «внутреннее» поле, обусловленное (якобы) магнитным действием, которое один из элементарных магнетиков испытывает со стороны окружающих. Это представление о магнитной природе внутреннего поля является заведомо ложным, так как, во-первых, ему противоречит колоссальное численное значение коэффициента A ($\cong 10\,000$) и, во-вторых, как уже указывалось нами выше, магнитные силы стремятся размагнитить тело, разбив его на замкнутые цепи, а отнюдь не намагнитить его. Тем не менее, если считать, что это поле является эффективным результатом внутреннего взаимодействия («обменного») между элементарными магнетиками, то оно приводит к правильным качественным результатам. Физический смысл внутреннего или «молекулярного» поля Вейсса выяснился лишь сравнительно недавно в связи с развитием волновой механики (см. § 2).

Если, по теории Ланжевена, намагниченность парамагнитного тела выражается через *внешнее* поле формулой вида

$$\frac{I}{I_0} = L\left(\frac{\mu H}{kT}\right), \quad (3)$$

где $L(x) = \text{cth } x - \frac{1}{x}$ — так называемая функция Ланжевена, график которой изображен кривой на рис. 26, то, согласно Вейссу, намагниченность ферромагнитного тела выражается формулой

$$\frac{I}{I_0} = L\left[\frac{\mu(H + AI)}{kT}\right]. \quad (4)$$

Полагая в этой формуле $H = 0$, получаем, в неявном виде, выражение для спонтанной намагниченности ферромагнитного тела

$$\frac{I}{I_0} = L\left(\frac{\mu AI}{kT}\right). \quad (4a)$$

Следует заметить, что согласно современным взглядам, которые были изложены выше, это уравнение определяет температурную зависимость спонтанной намагниченности *отдельных доменов* ферромагнитного тела, а не среднюю намагниченность его, которая при отсутствии осложняющих факторов (в виде влияния внешних границ тела, внутренних напряжений, включений и т. п.) равна нулю.

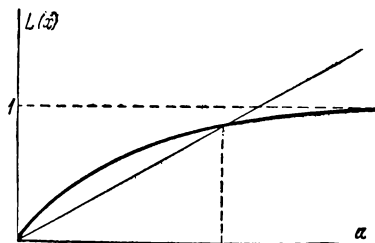


Рис. 26.

Уравнение (4а) может быть решено графически следующим образом. Проведем на чертеже (рис. 26) прямую

$$\frac{I}{I_0} = \frac{kT}{\mu A I_0} \cdot x,$$

вытекающую из определения x , как величины $\frac{\mu A I}{kT}$. Точка пересечения ее с кривой $L(x)$ и дает нам искомое решение, если оно существует. Для этого тангенс угла наклона прямой к оси x , равный $\frac{kT}{\mu A I_0}$, должен, очевидно, быть меньше начального наклона кривой $L(x)$. Разлагая функцию $L(x)$ в ряд по степеням x , мы, согласно формуле Ланжевена, получаем $L(x) \cong x/3$ (т. е. при $x = \frac{\mu H_i}{kT}$ будет иметь $I = I_0 \cdot \frac{\mu H_i}{3kT} = \frac{N\mu^2 H_i}{3kT}$). Отсюда следует, что для возможности рассматриваемого пересечения, т. е. для существования спонтанной намагниченности при данной температуре, последняя должна быть меньше предельного значения $T = \theta_f$,

$$k\theta_f = \frac{1}{3} \mu A I_0 = \frac{1}{3} A \mu^2 N, \quad (5)$$

где N обозначает число частиц (элементарных магнитиков) в единице объема. Эта температура θ , при которой (и выше которой) спонтанная намагниченность исчезает, называется ферромагнитной «температурой Кюри». В случае железа она имеет порядок 1000°K . Отсюда следует, что в этом случае коэффициент $A \cong 10\,000$.

Зависимость спонтанной намагниченности от температуры при $T < \theta_f$ может быть представлена кривой (рис. 27), характеризующейся горизонтальной касательной при $T \cong 0$ и вертикальной — при $T = \theta$, (рис. 27).

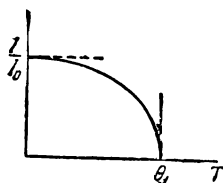


Рис. 27.

При температурах, несколько более высоких, чем θ_f , зависимость намагниченности от внешнего поля H выражается линейно, так же как и в случае парамагнитных тел, но несколько более сложным образом. А именно, мы имеем в этом случае

ввиду малости выражения $\frac{\mu(H + AI)}{kT}$ (в предположении малости внешнего поля H)

$$L \left[\frac{\mu(H + AI)}{kT} \right] = \frac{\mu(H + AI)}{3kT}$$

и, следовательно,

$$I = \mu I_0 \frac{(H + AI)}{3kT},$$

т. е. согласно (5):

$$I = \frac{N\mu^2 H}{3k(T - \theta_f)}.$$

Это соответствует следующей зависимости магнитной восприимчивости от температуры:

$$\chi = \frac{N\mu^2}{3k(T - \theta_f)} \quad (6)$$

(закон Кюри — Вейсса).

Не останавливаясь на других деталях, заметим, что в намагниченном состоянии ферромагнитное тело имеет меньшую энергию, чем в размагниченном. При этом, конечно, речь идет не о магнитной энергии, а об энергии намагничивающих «обменных» сил, связанных с взаимным электрическим отталкива-

нием электронов¹⁾. Поэтому размагничивание ферромагнитного тела с повышением температуры (при отсутствии внешнего поля) должно обуславливать некоторую добавочную теплоемкость его ΔC . Так как при приближении температуры к температуре Кюри (снизу) процесс размагничивания быстро ускоряется (см. кривую рис. 27), то эта добавочная теплоемкость должна постепенно возрастать от значения нуль при $T=0$ до некоторого максимального значения $\Delta C_{\max}$ при $T=\theta_f$, внезапно обращаясь снова в нуль при $T=\theta_f+0$, т. е. выше точки Кюри (рис. 28).

Предыдущие соображения могут быть легко оформлены количественным образом.

Заметим прежде всего, что энергия «обменных сил», обуславливающих спонтанную намагниченность тела, равна, на единицу объема, половине произведения I на эффективную напряженность AI внутреннего поля (с отрицательным знаком). Таким образом, эта энергия выражается формулой

$$W = -\frac{1}{2} AI^2. \quad (7)$$

Теплоемкость тела, связанная с уменьшением I , равна, следовательно,

$$C = \frac{dW}{dT} = -AI \frac{dI}{dT}. \quad (7a)$$

Величина спонтанной намагниченности вблизи точки Кюри может быть найдена из равенства (4a). Переписывая его в виде

$$\xi = L(\alpha \xi),$$

где $\xi = \frac{I}{I_0}$ и $\alpha = \frac{\mu AI_0}{kT} = 3 \frac{\theta_f}{T}$ [согласно (5)], и учитывая малость ξ , мы можем заменить $L(\alpha \xi)$ выражением

$$L(\alpha \xi) = \frac{1}{3} \alpha \xi \left[1 - \frac{2}{15} (\alpha \xi)^2 \right],$$

¹⁾ Если бы электроны взаимно притягивались, то энергия намагничивания была бы положительной.

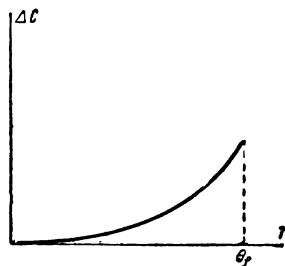


Рис. 28.

которое получается из точного значения $L(x) = \text{cth } x - \frac{1}{x}$ во втором приближении, при разложении его в ряд Тэйлора.

Заменяя α в произведении $(\alpha \hat{\xi})^2$ через β , мы получаем при этом

$$\xi^2 = \frac{6}{5} \frac{\theta_f - T}{\theta_f},$$

откуда, согласно (7а), следует:

$$C = \frac{9}{5} kN = \frac{9}{5} R. \quad (8)$$

С другой стороны, при $T > \theta_f$, т. е. при полном размагничивании тела, добавочная теплоемкость C , очевидно, исчезает. Таким образом, при переходе через точку Кюри теплоемкость должна испытывать скачок (т. е. внезапное уменьшение), равный (8), т. е. не зависящий от температуры Кюри, и, следовательно, представляющий собой универсальную постоянную. Опытные данные находятся в согласии с этим выводом; однако в действительности вид функции $C(T)$ отличается от теоретического. Кривая, изображающая эту функцию, имеет резко выраженный *пик* при $T = \theta_f$, т. е. теплоемкость испытывает резкий подъем при приближении к точке Кюри (со стороны более низких температур), и еще более резкий спад при переходе от нее к более высоким температурам¹⁾.

¹⁾ Следует отметить, что почти все физические свойства ферромагнитных тел обладают особенностями по сравнению с соответствующими свойствами неферромагнитных металлов (ферромагнитными аномалиями), которые обусловлены наличием у ферромагнетиков спонтанной намагниченности и которые наиболее ярко проявляются вблизи температуры Кюри.

Заметим также, что энергия «обменного» взаимодействия может иметь различные знаки. В случае ферромагнитных тел она положительна и поэтому благоприятствует параллельной ориентации электронных спинов. Наоборот, могут быть кристаллы, в которых энергия этого взаимодействия отрицательна, тогда она способствует антипараллельной ориентации спинов. При наличии упорядоченного (шахматного) расположения спинов соседних узлов кристаллической решетки мы будем иметь дело с так называемыми *антиферромагнетиками*. Этот антиферромагнитный шахматный порядок магнитных моментов можно наблюдать с помощью дифракции нейтронов в таких веществах. Антиферромагнетики также относятся к классу сильномагнитных тел, магнитные свойства которых, так же как и ферромагнетиков, в первую очередь обусловлены не магнитным, а электрическим взаимодействием

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, Волновая механика, часть I, ОНТИ, 1933.
2. Я. И. Френкель, Статистическая физика, Изд. АН СССР, 1948.
3. Я. И. Френкель, Теория твердых и жидких тел, ОНТИ, 1934.
4. Я. И. Френкель, Избранные соч., том I, Изд. АН СССР, 1956.
5. С. В. Вонсовский и Я. С. Шур, Ферромагнетизм, Гостехиздат, 1948.
6. С. В. Вонсовский, Современное учение о магнетизме, Гостехиздат, 1953.
7. Я. Г. Дорфман, Магнитные свойства и строение вещества, Гостехиздат, 1955.
8. Физика ферромагнитных областей, Сборник статей под ред. С. В. Вонсовского, ИЛ, 1951.
9. Р. Бозорт, Ферромагнетизм, ИЛ, 1956.
10. Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, Гостехиздат, 1957.
11. Р. Пайерлс, Квантовая теория твердых тел, ИЛ, 1957.
12. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Электродинамика сплошных сред, Гостехиздат, 1957.

электронов. Антиферромагнетиками являются марганец, по-видимому, хром и ряд редкоземельных элементов, а также многочисленные соединения переходных металлов (окислы, галогениды, сульфиды и т. п.).

За последнее время получили большое значение не только металлические ферромагнетики (чистые металлы Fe, Ni, Co, Gd и многочисленные сплавы), но также и полупроводниковые ферромагнитные вещества (например, ферриты с химической формулой $MO \cdot Fe_2O_3$, где M — двухвалентный ион какого-либо металла), которые находят себе широкое практическое применение в высокочастотной электро- и радиотехнике и электронике благодаря очень малым потерям на вихревые токи (Фуко). (*Прим. ред.*)

ЧАСТЬ II

ЗОННАЯ ТЕОРИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ И МЕТАЛЛОВ

ГЛАВА VII

РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ И ЭЛЕКТРОНОВ КРИСТАЛЛАМИ

Проблема рассеяния рентгеновских лучей кристаллами и, в частности, металлическими кристаллами представляет собой существенный интерес не только сама по себе, но также в связи с аналогичной проблемой рассеяния кристаллами электронов.

Выше (гл. V) мы рассматривали последнюю проблему как аналогичную проблеме рассеяния кристаллами волн *видимого* света. Аналогия эта является, однако, мало обоснованной, так как длина волны обыкновенного света велика в сравнении с межуатомными расстояниями в твердых и жидких телах (больше их примерно в 10 тысяч раз), между тем как в случае электронов проводимости в металлах кратчайшая длина волны, согласно статистике Ферми — Зоммерфельда, весьма близка к межуатомным расстояниям; у одновалентных металлов эта кратчайшая длина волны $\lambda_{\min}$ несколько больше расстояния между ближайшими атомами a , а у двух-, трех- и вообще поливалентных металлов — даже несколько меньше a .

Таким образом, рассеяние волн, соответствующих наиболее быстрым электронам проводимости в металлических кристаллах, должно происходить скорее по аналогии с рассеянием рентгеновских лучей с длиной волны, сравнимой с межуатомными расстояниями, чем с рассеянием видимого света.

Прежде, однако, чем заниматься этим вопросом, мы рассмотрим некоторые вопросы теории рассеяния рентгеновских лучей, которые представляют для теории металлов не только вспомогательный, но и самостоятельный интерес.

§ 1. Селективное отражение рентгеновских лучей в одномерном случае

При прохождении рентгеновских лучей через кристалл они испытывают сильное (селективное) отражение лишь в тех случаях, когда волны, отраженные от соседних параллельных атомных плоскостей, оказываются в одной фазе.

В простейшем случае одного измерения, соответствующем системе равноотстоящих параллельных плоскостей, частично отражающих лучи, условие совпадения фаз лучей, отраженных от соседних плоскостей, сводится к требованию, чтобы расстояние между этими плоскостями равнялось целому числу полуволн, т. е. чтобы

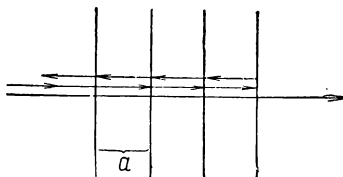


Рис. 29.

$$2a = n\lambda, \quad (1)$$

где n — целое число ($n = 1, 2, \dots$).

При этом интенсивность пучка, проникающего в кристалл, убывает с углублением его внутрь по показательному закону; выражаясь точнее, можно сказать, что вместо бегущей волны при условии (1) образуется у поверхности кристалла стоячая волна, причем каждая из двух компонент этой волны (бегущая направо или налево) гаснет в пользу другой.

При всякой иной длине волны, не удовлетворяющей условию (1), «селективного отражения» падающей волны в рассматриваемом смысле (т. е. в смысле теории Брэгга) не происходит, и через правильно построенную кристаллическую решетку она распространяется практически без затухания. Последнее, в частности, относится к тому случаю, когда $\lambda > 2a$, т. е. когда длина волны больше удвоенной постоянной решетки. Такие «длинные» волны в *правильно* построенной решетке распространяются без всякого затухания.

Предыдущие результаты могут быть даны в несколько отличной формулировке. Рассеивающая способность вещества по отношению к рентгеновским лучам характеризуется квадратом некоторого «фазового» множителя, являющегося мерой *амплитуды* лучей, рассеиваемых отдельными атомами этого вещества. Концентрации последних в равноотстоящих атомных сетках

правильно построенного кристалла соответствует периодическое распределение рассеивающей способности в пространстве, с периодом, равным постоянной кристаллической решетки a .

В случае одного измерения, характеризуемого осью x , это распределение может быть представлено рядом Фурье вида

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n \cos \frac{2\pi nx}{a}, \quad (2)$$

т. е. в виде суммы косинусоидальных членов с периодами a , $\frac{a}{2}$, $\frac{a}{3}$ и т. д.

Еще Рэлей показал, что распределению рассеивающей способности по формуле $\cos \frac{2\pi nx}{a}$ соответствует *одно* селективное отражение луча с длиной волны

$$\lambda_n = \frac{2a}{n}.$$

Таким образом, совокупность отражений разного порядка ($n=1, 2, 3, \dots$) для длин волн, определяемых формулой (1), в случае ряда равноотстоящих плоских зеркал, соответствует совокупности *простых* отражений (первого порядка) от синусоидальных распределений типа $\cos \frac{2\pi nx}{a}$, которым эквивалентен этот ряд плоских зеркал.

§ 2. Влияние тепловых колебаний атомов на селективное отражение рентгеновских лучей

Мы предполагали до сих пор, что все атомы тела остаются неподвижными в своих равновесных положениях. Колебания их около этих положений можно учесть, вводя дополнительные их смещения. Имея в виду цепочку атомов (одномерный случай), мы будем рассматривать лишь продольные смещения атомов — в направлении длины цепочки; при этом смещение s -го атома обозначим через u_s . Таким образом, если координаты несмещенных атомов равны $0, a, 2a, \dots$, то координаты тех же атомов в смещенных положениях равны: нулю (закрепленный атом), $a + u_1, 2a + u_2, \dots, sa + u_s$ и т. д.

Какое же влияние оказывают продольные тепловые смещения атомов на рассеяние рентгеновских лучей, направляющихся вдоль образуемой ими цепочки?

Для ответа на этот вопрос заметим, что тепловое движение атомов в цепочке осуществляется в виде волн длиной от $\Lambda_{\max} = 2Na$ до $\Lambda_{\min} = 2a$ (ср. гл. III, § 2). Для одной из таких волн (стоячей) мы имеем:

$$u_s = A \cos 2\pi \frac{x}{\Lambda} \cos 2\pi \Omega t, \quad (3)$$

где $\Omega = \frac{\omega}{\Lambda}$, причем ω — скорость распространения звука в цепочке.

Если при неподвижности атомов последняя действует на рентгеновские лучи как совокупность синусоидальных волн чисто структурного характера (2), то при колебательном движении (3) каждая из этих «структурных» волн «модулируется» в пространстве, образуя две дополнительные волны с амплитудами, пропорциональными A (т. е. амплитуде модулирующей звуковой волны), и с волновыми числами (обратными значениями длины волны), равными соответственно сумме и разности волновых чисел модулируемой и модулирующей волн. Волновое число первой равно $\frac{n}{a}$ ($\lambda = \frac{a}{n}$), а второй $\frac{1}{\Lambda}$; таким образом, «комбинированные» волны имеют вид

$$C_n A \cos 2\pi \left(\frac{n}{a} \pm \frac{1}{\Lambda} \right) x. \quad (4)$$

Каждая из «структурных» волн модулируется всей совокупностью звуковых волн, наложением которых друг на друга может быть описано тепловое движение цепочки атомов, давая, таким образом, систему $2N$ модулированных волн (если рассматривать только продольные колебания).

Отсюда следует, что, помимо селективных отражений различных порядков, даваемых немодулированными «структурными» волнами, согласно уравнению (1) (брэгг-вульфовы отражения), соответствующие им модулированные волны должны давать дополнительные отражения с интенсивностью $C_n^2 A^2$, пропорциональной энергии тепловых колебаний. Максимумы этих отражений согласно (4) соответствуют рентгеновским лучам с длиной волны λ' , определяемой формулой

$$\frac{2}{\lambda'} = \frac{n}{a} \pm \frac{1}{\Lambda}, \quad (5)$$

где

$$\Lambda = 2ja \quad \text{и} \quad j = 1, 2, \dots, N,$$

т. е.

$$\frac{2}{\lambda'} = \frac{n}{a} \pm \frac{1}{2aj} \quad (5a)$$

Дополнительные «температурные» максимумы рассеяния рентгеновских лучей, определяемые предыдущей формулой, обнаруживаются на рентгенограммах Лауэ вблизи главных максимумов, отличающихся своей относительно весьма высокой интенсивностью. При повышении температуры эта интенсивность падает, тогда как интенсивность модулированных максимумов, обусловленных тепловым движением, возрастает.

§ 3. Трехмерное обобщение и квантовая трактовка предыдущих результатов

Хотя предыдущий вывод соотношений (5) и (5a) был дан нами для «одномерной» решетки, т. е. для *цепочки* атомов, однако обобщение его на трехмерный случай не представляет никакого труда. Мы приведем это обобщение в связи с корпускулярным толкованием предыдущих равенств. А именно, величина $\frac{1}{\lambda'}$ представляет собой волновое число рентгеновских лучей, а $\frac{2}{\lambda'}$ — изменение (алгебраическое) этого числа при отражении луча, т. е. изменении его направления на противоположное. В общем случае $\frac{2}{\lambda'}$ следует заменить векторной разностью $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$, где $\mathbf{k}$ — волновой вектор падающего, а $\mathbf{k}'$ — отраженного рентгеновского луча (причем отражающей плоскостью служит одна из систем параллельных и равноотстоящих атомных плоскостей). В первом члене формулы (5a) величину $\frac{1}{a}$ следует заменить в этом случае вектором $\frac{\vec{1}}{a}$, перпендикулярным к системе плоскостей, от которых происходит отражение, и равным по длине $\frac{1}{a}$. Наконец, второй член $\left(\frac{1}{2aj}\right)$ должен представлять собой волновой вектор $\mathbf{K}$ звуковой волны, возникающей или исчезающей в процессе рассеяния рентгеновского фотона. Если, введя эти обозначения, умножить полученное равенство на постоянную Планка h , то

оно примет вид

$$hk - hk' = hn \frac{\vec{1}}{a} \pm hK, \quad (6)$$

выражающий закон сохранения импульса (количества движения) при рассматриваемом акте, т. е. при рассеянии рентгеновского фотона на кристаллической решетке с одновременным появлением или исчезновением акустического кванта, или «фонона».

При этом импульс $h \frac{n}{a}$ сообщается фотоном решетке как целому в соответствии с ее периодической структурой (решетке со строго синусоидальной структурой может сообщаться лишь «единичный» импульс $h \frac{\vec{1}}{a}$). Заметим, что ввиду практически

бесконечно большой массы решетки конечной величине поглощаемого или отдаваемого ей импульса соответствует изменение энергии, равное нулю. Таким образом, баланс энергии при рассматриваемом акте рассеяния выражается формулой

$$h\nu - h\nu' = h\Omega, \quad (6a)$$

где ν — частота падающих, а ν' — рассеянных лучей.

Изложенная «квантовая» интерпретация законов рассеяния световых (а также рентгеновских и электронных) волн была дана автором в 1931 г.

В случае рассеяния видимого света, т. е. при $\lambda' \gg a$, равенство (5) может удовлетворяться лишь для $n=0$. Этим обуславливаются существенные различия в рассеянии света по сравнению с рассеянием рентгеновских лучей, для которых λ' может быть одного порядка с a .

§ 4. Неучастие коллективизированных электронов в селективном отражении рентгеновских лучей металлами

Формула (6), если отбросить в ней член hK , соответствующий акустическим (тепловым) волнам, т. е. ограничиться рассмотрением главных максимумов отражения, может быть использована для определения структуры кристаллической решетки изучаемого тела. На применении ее к рентгеноструктурному анализу кристаллов мы не будем останавливаться, поскольку этот вопрос не имеет отношения к главной теме настоящей книги.

По интенсивности рентгеновских лучей, отраженных от тех или иных систем атомных плоскостей (сеток), можно вычислить *число* электронов, связанных с каждым атомом. Такое вычисление особенно просто в том случае, когда расстояние между электронами в одном и том же атоме *мало* в сравнении с длиной волны применяемых лучей (напомним, что последняя, вместе с тем, должна быть меньше удвоенного расстояния между ближайшими атомами), так что различные электроны, принадлежащие одному и тому же атому, рассеивают лучи практически в одной и той же фазе. В этом случае амплитуда волны, рассеянной одним атомом, пропорциональна числу связанных с ним электронов, а интенсивность ее — пропорциональна квадрату этого числа. Поскольку селективное отражение характеризуется совпадением (или, вернее, эквивалентностью) фаз колебаний, рассеиваемых разными атомами, то в этом случае суммарная интенсивность рассеянных рентгеновских лучей оказывается пропорциональной квадрату общего числа связанных электронов.

Этот вывод был применен к экспериментальному определению числа атомных электронов в некоторых *металлических* телах, в частности лития. Согласно теоретическим представлениям, изолированный атом лития содержит всего лишь три электрона, из которых в твердом состоянии один коллективизирован, а два связаны с соответствующим ядром, образуя вместе с ним положительный ион. Таким образом, следует ожидать, что в случае металлического лития интенсивность брэгг-вильфовых максимумов отражения будет соответствовать не трем, а двум электронам на атом. Это ожидание было прекрасно подтверждено опытами над рассеянием жестких рентгеновских лучей (с малой длиной волны) как в случае лития, так, несколько менее точно, и в случае металлического натрия (где число электронов, сохраняющих связь с атомом, равно девяти).

Таким образом, факт коллективизации валентных электронов в металлических телах можно считать экспериментально доказанным.

Интенсивность селективных максимумов отражения в кристаллах как металлических, так и неметаллических ослабляется также по другой причине, связанной с *тепловым движением* атомов (вместе с принадлежащими им электронами). Если какой-либо атом выходит из плоскости сетки, к которой он

принадлежит, и смещается на расстояние ξ от этой плоскости, то фаза рассеиваемых им лучей изменяется, как нетрудно показать, на величину

$$\varphi = \frac{2\pi\xi}{\lambda} \sin \theta,$$

где θ — угол между отражающей плоскостью и падающим на нее лучом.

Если при неподвижности атомов ($\xi = 0$) амплитуду результирующих колебаний принять за 1, то при учете теплового движения она должна равняться среднему значению $e^{i\varphi}$ фазового множителя $e^{i\varphi}$. Считая для простоты колебания разных атомов не зависящими друг от друга, мы должны для определения этого среднего умножить $e^{i\varphi(\xi)}$ на вероятность смещения, величина которого заключена между ξ и $\xi + d\xi$, и проинтегрировать по всем значениям ξ . Вероятность смещения, согласно известной формуле Больцмана, пропорциональна при данной температуре множителю $e^{-\frac{u(\xi)}{kT}} d\xi$, где

$$u = \frac{1}{2} f \xi^2$$

— потенциальная энергия, соответствующая смещению ξ (f — коэффициент квазиупругой силы — $f\xi$, стремящейся вернуть смещенный атом в нормальное положение). Среднее значение фазового множителя равно, таким образом,

$$\overline{e^{i\varphi}} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i \frac{2\pi\xi}{\lambda} \sin \theta - \frac{f\xi^2}{2kT}} d\xi}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{f\xi^2}{2kT}} d\xi}.$$

Интеграл в числителе легко берется подстановкой

$$\xi' = \xi - i \frac{2\pi kT}{\lambda f} \sin \theta,$$

сводясь к произведению знаменателя на множитель

$$\exp \left[-\frac{2\pi^2 kT \sin^2 \theta}{\lambda^2 f} \right],$$

который и представляет собой меру уменьшения амплитуды селективных максимумов. Заменяя в нем f на $4\pi^2 \nu_0^2 m$, где

ν_0 — частота собственных колебаний атомов, а m — их масса, и возвышая в квадрат (т. е. умножая показатель экспоненты на 2), получаем следующую формулу для уменьшения *интенсивности* главных максимумов селективного отражения вследствие теплового движения атомов:

$$I = I_0 e^{-\frac{kT \sin^2 \theta}{\lambda^2 \nu_0^2 m}} \quad (7)$$

где I_0 обозначает интенсивность при $T = 0$. Она свидетельствует, между прочим, о том, что угловая *ширина* селективных максимумов не меняется с повышением температуры (вопреки, казалось бы, тому, что следовало ожидать) и что это повышение приводит лишь к их *ослаблению*. Последнее объясняется тем, что часть энергии рентгеновских лучей, рассеиваемых кристаллом, переходит в некогерентную форму, образуя диффузный фон, окружающий селективные максимумы. Впрочем, как мы видели выше, этот фон, при более внимательном рассмотрении, должен расщепляться на тесный ряд второстепенных максимумов отражения, связанных с пространственной модуляцией «структурных волн» кристалла акустическими волнами, образующими его тепловое движение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, Статистическая физика, Изд. АН СССР, 1948.
2. Я. И. Френкель, Избранные соч., т. I, Изд. АН СССР, 1956.
3. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ, Гостехиздат, 1950.
4. Р. Д. Джеймс, Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей, ИЛ, 1950.
5. М. А. Блохин, Физика рентгеновских лучей, Гостехиздат, 1953.

ГЛАВА VIII

ДВИЖЕНИЕ КОЛЛЕКТИВИЗИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В МЕТАЛЛАХ

Распространение в кристалле электронных волн достаточно малой длины (что соответствует движению электронов достаточно большой скорости) происходит примерно по тем же законам, как и распространение рентгеновских лучей той же длины волны. Если пренебречь торможением электронов и поглощением фотонов, т. е. если рассматривать только их *рассеяние* (в связи с интерференцией), то получается не просто сходство, но *тождество* между обоими явлениями.

Это тождество выступает особенно рельефным образом в случае достаточно «жестких» лучей, т. е. достаточно коротких волн с длиной, равной, или меньшей, межуатомных расстояний в соответствующем кристаллическом теле.

Возникает вопрос, можно ли, хотя бы с некоторым успехом применять намеченную выше теорию рассеяния рентгеновских лучей к рассеянию тех волн, которые соответствуют коллективизированным электронам в металлическом кристалле?

При этом имеется в виду *нормальное* распределение электронов по скоростям, определяемое статистикой Ферми при температурах, близких к абсолютному нулю, или же распределение, близкое к нормальному, т. е. слегка нарушенное действием внешних электромагнитных сил или наличием градиента температуры вдоль металлического тела.

§ 1. Модель металла с невзаимодействующими электронами в периодическом силовом поле

Между фотонами и электронами существует фундаментальное различие, заключающееся в том, что электроны взаимодействуют друг с другом, тогда как фотоны такого взаимо-

действия не испытывают ¹⁾. Аналогия между рассеянием пучка электронов и пучка фотонов при их движении внутри кристалла отчетливо выступает лишь в том случае, если почему-либо взаимодействие электронов друг с другом можно считать компенсированным какими-либо внешними силами, например кулоновскими силами, исходящими от положительных ионов. В металлических телах этот «принцип компенсации» обычно считают выполненным, по крайней мере, в среднем. Остаточные силы могут быть сведены приближенным образом к периодическому изменению электрического потенциала в кристаллической решетке, с периодичностью, соответствующей периодической структуре самого металла. Таким образом, металлический кристалл можно рассматривать как некое тело с периодическим распределением электрического потенциала $\varphi(xyz)$, а движение отдельных (коллективизированных) электронов в этом теле можно описывать приближенным образом как движение их без всякого взаимодействия друг с другом в этом трехкратно периодическом потенциальном поле.

Рассматриваемое представление является, конечно, весьма схематическим. Замена фактических сил, действующих на каждый коллективизированный электрон со стороны других электронов и положительных ядер, периодическим потенциалом «самосогласованного» поля $\varphi(xyz)$ ни при каком выборе последнего не может давать в точности совпадающих результатов. Признав, однако, что задача о движении совокупности N коллективизированных электронов практически неразрешима ввиду своей сложности, и заменив ее приближенным образом N задачами о движении отдельных электронов, не взаимодействующих друг с другом, в общем для всех них периодическом поле потенциала $\varphi(xyz)$, мы получаем решение, хотя и неточное, но практически приемлемое при качественном и даже полуколичественном решении ряда вопросов. Надлежащим определением функции φ можно в некоторых случаях минимизировать ошибку; но так как эта ошибка является *принципиальной*, то в других случаях она может сохраняться при любом выборе этой функции.

Те случаи, в которых эта ошибка не имеет принципиального значения, относятся, вообще говоря, к *статистически-*

¹⁾ Взаимодействие между фотонами имеет место лишь при очень высоких возбуждениях электромагнитного поля, когда делается, например, заметным эффект рассеяния света на свете. (*Прим. ред.*)

равновесным состояниям металлического тела и характеризующим их величинам, в частности энергии, плотности, сжимаемости и т. п. Те же величины, которые относятся к статистически-неравновесным свойствам, как, например, длине или длительности пробега, к электрическому сопротивлению и т. п., получаются, исходя из рассматриваемой модели, не только крайне неточно, но часто и совсем неверно. Это обстоятельство — неадекватность модели металла с невзаимодействующими электронами во внешнем периодическом поле — необходимо иметь в виду при рассмотрении ее приложений к ряду таких вопросов, к которым она оказывается принципиально неприменимой¹⁾.

§ 2. Приближенное решение задачи о движении электрона в одномерном периодическом поле

Простейшее применение рассматриваемой модели металла относится к вопросу о *характере движения невзаимодей-*

¹⁾ В настоящее время появились довольно многочисленные работы по многоэлектронной модели твердого тела, в которой учитывается межэлектронное взаимодействие. Основная идея всех этих работ заключается в том, что в сильновзаимодействующем электронном коллективе можно выделить определенные степени свободы, которые носят характер коллективных колебаний (подобно фононам в системе взаимодействующих ионов, см. гл. III, § 4). При слабых возбуждениях системы электронов эти коллективные колебания в силу их квантового характера имеют характер движения неких квазичастиц, образующих «идеальный газ», к которому можно применять «одноэлектронную» трактовку, только эффективная масса этих квазичастиц и зависимость их энергии от квазиимпульса (дисперсионное соотношение) могут быть совсем не похожи на эти же характеристики свободных невзаимодействующих электронов. Так, например, в случае полупроводников или диэлектриков можно выделить элементарные возбуждения типа «экситонов» (см. ниже) или «поляронов», а также типа «электронов проводимости» и «дырок». В металлах даже в основном состоянии существуют спонтанно «электроны проводимости» и «дырки». К сожалению, в последнем случае, т. е. для металлов, пока не удалось до конца разработать количественную трактовку, в которой бы строго обосновывалось существование спонтанного газа этих квазичастиц в основном состоянии. В полупроводнике подобные квазичастицы возникают лишь при переходе системы из основного «непроводящего» (бестокового состояния) в слабовозбужденные состояния, например при нагревании тела. Метод квазичастиц является наиболее мощным в настоящее время способом трактовки квантовомеханических задач твердого тела. (Прим. ред.)

ствующих электронов в поле с периодическим потенциалом φ . Рассмотрим сначала случай *одномерного* движения, параллельного, скажем, оси x , в предположении, что потенциал φ зависит только от x и может быть разложен в ряд Фурье с периодом a , равным постоянной решетки (образованной перпендикулярными к x плоскостями), т. е.

$$\varphi(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \varphi_n \cos \frac{2\pi n x}{a}. \quad (1)$$

Коэффициенты этого разложения φ_n могут быть определены, если функция $\varphi(x)$ известна, с помощью обычной формулы

$$\varphi_n = \frac{2}{a} \int_0^a \varphi(x) \cos \frac{2\pi n x}{a} dx. \quad (1a)$$

Распространение электронной волны ψ , описывающей движение отдельного электрона, в поле $\varphi(x)$ определяется, как известно, уравнением Шредингера

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} [W - \varphi(x)] \psi = 0, \quad (2)$$

если под потенциалом φ подразумевать потенциальную энергию электрона (равную, строго говоря, произведению φ на заряд электрона e).

Точное решение этой задачи представляет большие трудности, которые, однако, могут быть легко преодолены, если ограничиться приближенным решением по методу теории возмущений¹⁾. В качестве нулевого приближения рассмотрим движение электрона с заданной энергией в поле *постоянного* потенциала φ_0 . Кинетическая энергия подобного движения равна $W - \varphi_0$, так что волновая функция, его описывающая, имеет вид

$$\psi_0(x) = e^{i\alpha x},$$

где, в силу (2),

$$\frac{1}{2m} \left(\frac{h\alpha}{2\pi} \right)^2 = W - \varphi_0, \quad \text{т. е.} \quad \alpha = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m(W - \varphi_0)}.$$

¹⁾ При условии, что «амплитуда» периодических колебаний потенциала достаточно мала по сравнению с кинетической энергией электрона. (Прим. ред.)

Функция $\psi_0(x)$ представляет собой плоскую волну с длиной $\lambda = \frac{2\pi}{\alpha}$ (волновым числом $\frac{\alpha}{2\pi}$), которая изображает совершенно свободный электрон, движущийся (при $\alpha > 0$) в положительную сторону оси x со скоростью

$$v = \frac{h\alpha}{2\pi m}.$$

Полагая в первом приближении

$$\psi = \psi_0 + \psi_1$$

(здесь ψ_1 — малая поправка к функции нулевого приближения ψ_0) и подставляя функцию в уравнение (2), получаем:

$$\frac{d^2\psi_1}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} W' \psi_1 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} \varphi' \psi_0, \quad (3)$$

если пренебречь членом второго порядка малости $\varphi' \psi_1$, где φ' — малая переменная часть потенциала ($\varphi - \varphi_0$), а $W' = W - \varphi_0$ — «кинетическая» энергия электрона в нулевом приближении. Замечая, что в уравнении (3)

$$\frac{8\pi^2 m}{h^2} W' = \alpha^2,$$

мы перепишем его в виде

$$\frac{d^2\psi_1}{dx^2} + \alpha^2 \psi_1 = \frac{\alpha^2}{W'} \varphi' \psi_0. \quad (3a)$$

Правая часть этого уравнения представляет собой сумму вида

$$\frac{\alpha^2}{W'} \sum_{n=1}^{\infty} \varphi_n \cos \frac{2\pi n x}{a} e^{i\alpha x} = \frac{\alpha^2}{2W'} \sum_{n=1}^{\infty} \varphi_n [e^{i(\alpha + \beta n)x} + e^{i(\alpha - \beta n)x}],$$

где

$$\beta = \frac{2\pi}{a}.$$

Отсюда следует, что и функцию ψ_1 следует искать в виде аналогичного ряда.

Полагая

$$\psi_1 = \sum_{n=1}^{\infty} [C_n e^{i(\alpha + \beta n)x} + C_{-n} e^{i(\alpha - \beta n)x}], \quad (4)$$

где C_n — неизвестные коэффициенты, и подставляя это выражение в (3а), получаем путем приравнивания слева и справа коэффициентов при множителях $e^{i(\alpha + \beta n)x}$ и $e^{i(\alpha - \beta n)x}$:

$$C_{\pm n} [\alpha^2 - (\alpha \pm \beta n)^2] = \frac{\alpha^2}{2W'} \varphi_n,$$

откуда следует

$$C_{\pm n} = \frac{\alpha^2 \varphi_n}{2W' [\alpha^2 - (\alpha \pm \beta n)^2]},$$

т.е.

$$C_{\pm n} = - \frac{\alpha^2 \varphi_n}{2W' \beta n (\beta n \pm 2\alpha)} \quad (5)$$

Для того чтобы предыдущее приближение являлось правомерным, коэффициенты $C_{\pm n}$ должны быть весьма малы. Это условие нарушается, однако, в точках

$$2\alpha = \pm \beta n, \quad (5a)$$

т. е.

$$2\alpha = \pm n\lambda, \quad (6)$$

где они обращаются в бесконечность. Эти точки, как нетрудно видеть, соответствуют селективным отражениям электронных волн от атомных плоскостей кристаллической решетки.

Условие малости коэффициентов $C_{\pm n}$ нарушается не только в точках (5а), но и вблизи последних. Обозначая интервал энергии, соответствующий возрастанию численного значения $C_{\pm n}$ от 0 до 1, через $\Delta W'_n$, считая этот интервал малым в сравнении с W'_n , получаем из (5):

$$\alpha^2 \varphi_n = 4 W' \beta n \frac{d\alpha}{dW'} |\Delta W'_n|.$$

Так как

$$\beta = \frac{2\pi}{a}, \quad \alpha^2 = \frac{4\pi^2}{h^2} (2mW') \quad \text{и} \quad \frac{d\alpha}{dW'} = \frac{\alpha}{2W'},$$

то

$$|\Delta W'| = \frac{\alpha}{2\beta n} \varphi_n \quad (7)$$

или, согласно (5а):

$$|\Delta W'_n| = \frac{1}{4} \varphi_n. \quad (7a)$$

Мы видели, таким образом, что ширина интервалов $2|\Delta W'_n|$, в пределах которых формулы предыдущей теории оказываются неприменимыми, равна по порядку величины значению соответствующего коэффициента в разложении потенциальной энергии $\varphi(x)$ в ряд Фурье (1). Как показывает более подробный анализ, эти интервалы представляют собой так называемые «запрещенные зоны» состояний коллективизированных электронов: в этих зонах волновые функции электронов имеют характер стоячих, а не бегущих волн, что, очевидно, соответствует невозможности поступательного движения. Ширина запрещенных зон, как правило, убывает по мере возрастания энергии, в соответствии с уменьшением амплитуд φ с увеличением n . Чередование дозволенных и запрещенных зон с изменением энергии иллюстрируется рис. 30, причем запрещенные зоны заштрихованы. Как явствует из этого рисунка, с увеличением энергии запрещенные зоны (изображенные заштрихованными участками) сужаются, а дозволенные, наоборот, расширяются¹⁾.

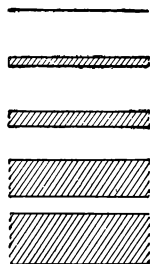


Рис. 30.

§ 3. Движение коллективизированного электрона в замкнутой цепочке атомов

Предыдущие результаты могут быть получены более простым и полным образом, если бесконечную прямолинейную цепочку атомов заменить конечной замкнутой цепочкой, т. е. правильным многоугольником, в вершинах которого расположены атомы.

Если число атомов, т. е. число сторон многоугольника (n), весьма велико, то наклоном этих сторон друг к другу можно пренебречь. Замкнутость многоугольника фактически эквивалентна совпадению $n + 1$ -го атома с первым и вообще $s + n$ -го с s -м, т. е. наличию периодичности, которую можно было бы ввести и в прямолинейную бесконечную цепочку (а равным

¹⁾ Таким образом, можно сказать, что появление небольшой периодической «ряби» на фоне однородного потенциала приводит к «разрывам» в непрерывном энергетическом спектре «свободного» электрона. (Прим. ред.)

образом и в трехмерный кристалл), исключив тем самым какие-либо краевые условия.

В последнем случае прямолинейная цепочка называется «циклической».

Будем рассматривать атомы этой циклической цепочки как потенциальные ямки прямоугольной формы с шириной a и глубиной u ; горизонтальные отрезки длиной b , соединяющие их вершины, схематизируют отделяющие их барьеры (рис. 31).

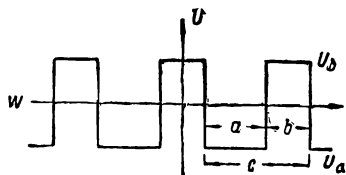


Рис. 31.

ямки (u) была бы бесконечно большой. В этом случае ямки можно было бы считать полностью изолированными друг от друга, а электроны — связанными «навечно» лишь с одной из них.

Обозначим волновую функцию электрона, связанную с s -й ямкой (в предположении $b \rightarrow \infty$), через $\phi_s(x)$. Благодаря «просачиванию» электрона из одной ямки в соседнюю (при конечном b), его локализация в определенной ямке является невозможной. Коллективизированное его состояние, при котором он в равной степени связан с любой из ямок, может быть описано функцией вида

$$\varphi(x) = \sum_{s=1}^n C_s \phi_s(x), \quad (8)$$

где C_s — постоянные коэффициенты. Вероятность нахождения электрона, движение которого описывается предыдущим уравнением, в s -й ямке измеряется квадратом модуля комплексного коэффициента C_s . Вследствие эквивалентности всех n ямок мы должны, очевидно, иметь:

$$|C_s|^2 = \frac{1}{n},$$

где n — общее число ямок (атомов), следовательно,

$$C_s = \frac{1}{\sqrt{n}} e^{i\theta_s},$$

где θ_s — некоторое вещественное число. Последнее может быть представлено в виде

$$\theta_s = s\theta,$$

где θ — своего рода разность фаз, соответствующая переходу электрона из одной ямки в соседнюю. При обходе всей цепочки и возвращении к исходной s -й ямке [или при переходе от нее к $(s + n)$ -й] коэффициент C_s умножается на $e^{in\theta}$. Условие замкнутости цепочки или ее цикличности сводится, таким образом, к равенству

$$e^{in\theta} = 1,$$

из которого следует, что $n\theta = 2\pi r$, где r — целое число, т. е.

$$\theta = \theta_r = \frac{2\pi r}{n}. \quad (9)$$

Полагая в формуле (8)

$$C_s = C_{r,s} = \frac{1}{\sqrt{n}} e^{\frac{i2\pi rs}{n}}$$

и заменяя, далее, ввиду эквивалентности различных ямок $\phi_s(x)$ через $\phi(x - sc)$, где $c = a + b$, мы можем представить различные коллективизированные состояния электрона, соответствующие одному и тому же состоянию его в одной из ямок (с энергией W^0), совокупностью волновых функций

$$\varphi_r(x) = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{s=1}^n e^{\frac{i2\pi rs}{n}} \phi(x - sc) \quad (10)$$

при различных целочисленных значениях r .

Так как при изменении r на $\pm n$ коэффициенты

$$C_{r,s} = \frac{1}{\sqrt{n}} e^{\frac{i2\pi rs}{n}}$$

не меняются, то отсюда следует, что общее число различных функций φ_r равно n . Они могут быть представлены наиболее простым образом, как совокупность решений, для которых r (с точностью до 1) лежит в пределах от $\frac{n}{2}$ до $-\frac{n}{2}$.

Физический смысл этих решений может быть найден из следующих соображений. Перепишем функцию (10) в виде

$$\begin{aligned}\varphi_r(x) &= \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{s=1}^n e^{\frac{i2\pi r}{nc}(cs-x)} \psi(x-cs) e^{\frac{i2\pi rx}{nc}} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{n}} e^{\frac{i2\pi rx}{L}} \sum_{s=1}^n \psi(x-cs) e^{-\frac{i2\pi r}{L}(x-cs)}\end{aligned}$$

т. е.

$$\varphi_r(x) = F_r(x) e^{i\gamma_r x}. \quad (10a)$$

Здесь $L = nc$ — длина всей замкнутой цепочки атомов, а $\gamma_r = \frac{2\pi r}{L} = \frac{2\pi}{\lambda_r}$, где $\lambda_r = \frac{L}{r}$ — некоторая длина волны.

Величина

$$F_r(x) = \sum_{s=1}^n \psi(x-sc) e^{-\frac{2\pi i r}{n}(x-sc)}$$

является периодической функцией переменной x с периодом $c = a + b$.

Ограниченность числа атомов (ямок) и замкнутость или цикличность образуемой ими цепочки проявляются в том, что «спектр» волновых чисел γ_r оказывается дискретным; он превращается практически в непрерывный спектр, когда n стремится к бесконечности.

Таким образом, функции (10a), так же как и функции (10), представляют совокупность n различных коллективизированных состояний электрона, которые соответствуют его движению вдоль всей цепочки атомов в положительную или отрицательную сторону с «квазимпульсом» (т. е. кажущимся количеством движения)

$$p_r = \frac{h}{\lambda_r} = \frac{h\gamma_r}{2\pi}$$

На первый взгляд может показаться, что функции ψ_r при

$$r_{\max} = +\frac{n}{2} \text{ и } r_{\min} = -\frac{n}{2}$$

соответствуют вращению направо и налево с максимальными скоростями. В действительности, однако, поскольку

$$r_{\max} - r_{\min} = n,$$

эти две функции фактически совпадают, образуя одну и ту же стоячую волну, которая, так же как и в случае $r=0$, соответствует неподвижности электрона. Этот несколько парадоксальный результат обусловлен дискретным характером спектра волновых чисел, приводящим к тому, что изменение волнового числа $\frac{\gamma r}{2\pi}$ на $\frac{n}{L}$, т. е. длины волны λ на c , восстанавливает исходные значения разностей фаз для колебаний, относящихся к соседним ямкам (атомам)¹⁾.

§ 4. Энергия и скорость отдельных электронов в зонной теории

Мы видим, таким образом, что каждому состоянию электрона в изолированной потенциальной яме, характеризующемуся определенным значением энергии W^0 ²⁾, соответствуют в случае совокупности n равноотстоящих ямок n различных коллективизированных состояний, характеризующихся функциями (10) или (10а) при $-\frac{n}{2} < r < +\frac{n}{2}$. Энергии этих состояний попарно одинаковы, определяясь лишь абсолютными значениями чисел r , т. е. образуя «спектр», состоящий из $\frac{n}{2}$ дискретных значений $W_1, W_2, \dots, W_{\frac{n}{2}}$.

Эти значения могут быть определены приближенно с помощью формулы

$$W_r = \int \varphi_r^* \hat{H} \varphi_r dx,$$

где $\hat{H}$ — оператор энергии электрона в цепочке, составленной из одинаковых потенциальных ямок и барьеров, а функции φ_r — приближенные выражения для коллективизированных функций, построенные по формулам (10) или (10а), исходя из приближенных волновых функций для электрона, находящегося в какой-либо изолированной потенциальной ямке (при отсутствии остальных). Эти приближенные волновые функции имеют

¹⁾ Наиболее интересным результатом приведенного здесь квантовомеханического решения задачи является то, что электрон оказывается не локализованным у какого-то узла цепочки, а, напротив того, делокализуется по всей длине цепочки. (Прим. ред.)

²⁾ Отметим здесь, что W^0 есть энергия электрона в отдельной изолированной потенциальной ямке. (Прим. ред.)

вид, указанный на рис. 32, а для функции четного типа или 32, б для функции нечетного типа.

Волновая функция четного типа $\psi_s(x)$ представляется внутри соответствующей ямки выражением $A \cos \alpha x$ (если x отсчитывать от середины этой ямки), а вне ее — выражением $Be^{-\beta|x|}$; в случае нечетной функции эти выражения заменяются соответственно через $A \sin \alpha x$ и $\pm Be^{\mp \beta x}$.

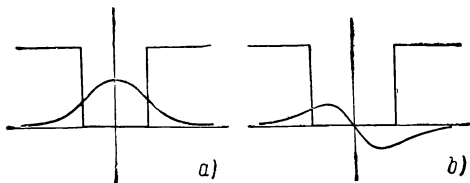


Рис. 32.

Параметры α и β и коэффициенты A и B выбираются таким образом, чтобы, во-первых, выполнялись граничные условия относительно непрерывности самой функции и ее производной на обеих границах ямки и чтобы, во-вторых, функция $\psi_s(x)$ удовлетворяла условию нормировки

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_s^* \psi_s dx = 1.$$

Если ямки достаточно далеки друг от друга или если барьеры между ними достаточно высоки, то можно, кроме того, считать разные функции ψ_s и $\psi_{s'}$ ($s' \neq s$) ортогональными друг к другу в смысле равенства

$$\int \psi_s^*(x) \psi_{s'}(x) dx = 0.$$

Точный оператор энергии электрона в случае правильного чередования ямок и барьеров имеет вид ¹⁾

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + U(x),$$

¹⁾ По классической теории полная энергия электрона равна $H_{\text{кл}} = \frac{p^2}{2m} + U(x)$, где p — импульс электрона. В квантовой механике импульс p следует заменить дифференциальной операцией (оператором) $\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}$; отсюда и следует формула в тексте. (Прим. ред.)

где $U(x)$ — потенциальный профиль, соответствующий этому чередованию.

В присутствии одной лишь s -й ямки с обрамляющим ее барьером бесконечной длины ($b = \infty$) и постоянной высоты потенциальная энергия сводится к U_s^0 , чему соответствуют приведенные выше выражения для функции $\psi_s(x)$.

Применяя к функции φ_r из (10), описывающей одно из коллективизированных состояний, оператор энергии $\hat{H}$ и замечая, что функция ψ_s согласно условию удовлетворяет уравнению

$$\left[\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + U_s^0 \right] \psi_s = W^0 \psi_s,$$

мы приходим к следующему равенству:

$$\hat{H}\varphi_r = W^0 \varphi_r - \frac{1}{V^n} \sum_s e^{\frac{i2\pi r}{n}s} (U_s^0 - U) \psi_s. \quad (11)$$

Умножая на φ_r^* и интегрируя по x в пределах от $-\infty$ до ∞ , получим:

$$W_r = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_r^* H \varphi_r dx = W^0 - \frac{1}{n} \sum_{s', s} e^{\frac{2\pi i r (s - s')}{n}} \int_{-\infty}^{\infty} (U_s^0 - U) \psi_{s'}^* \psi_s dx.$$

При суммировании по s' достаточно учесть лишь члены с $s' = s$ и с $s' = s \pm 1$, так как функции ψ_s экспоненциально убывают в областях b (рис. 31) по мере удаления от ямки, соответствующей s -му атому. Поэтому предыдущее выражение сведется к формуле

$$W_r = W^0 - 2\epsilon \cos \frac{2\pi r}{n}, \quad (12)$$

¹⁾ Поскольку числа r изменяются в пределах от $-\frac{n}{2}$ до $\left(\frac{n}{2} - 1\right)$, то они образуют так называемую *зону* коллективизированных состояний электрона в кристалле (цепочке), а соответствующие им энергии W_r (при достаточно большом числе атомов n) образуют квазинепрерывную полосу разрешенных энергетических уровней от $W_{\min} = W^0 - 2\epsilon$ до $W_{\max} = W^0 + 2\epsilon$. (Прим. ред.)

где для краткости введено обозначение

$$W^{0'} = W^0 + \alpha, \quad \alpha = \int_{-\infty}^{\infty} (U_s^0 - U) |\psi_s|^2 dx,$$

$$\varepsilon = \int_{-\infty}^{\infty} U \psi_{s+1}^* \psi_s dx = \int_{-\infty}^{\infty} U \psi_s^* \psi_{s-1} dx.$$

При малости r в сравнении с n , т. е. когда длина волны электрона $\lambda_r = \frac{L}{r}$ сравнима с длиной всей цепочки $L = nc$, формула (12) может быть записана приближенным образом в виде

$$W_r = W^{0'} - 2\varepsilon + \varepsilon \left(\frac{2\pi r}{n} \right)^2$$

или, если заменить r соответствующим волновым числом $\frac{\gamma_r}{2\pi}$ или квазиимпульсом $p_r = \frac{\hbar \gamma_r}{2\pi}$,

$$W_r = W^{0'} - 2\varepsilon + \frac{p_r^2}{2m^*}, \quad (13)$$

где

$$m^* = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 \varepsilon c^2} \quad (13a)$$

«эффективная масса» движущегося электрона. Эта масса не имеет ничего общего с его обычной массой и зависит, как это явствует из (13a), от прозрачности потенциального барьера, измеряемой величиной интеграла ε , увеличиваясь с уменьшением последнего.

Наоборот, при больших значениях r , близких к $\frac{n}{2}$, формула (12) может быть заменена приближенным выражением вида

$$W_r = W^0 + 2\varepsilon - \varepsilon \left(\frac{2\pi r'}{n} \right)^2,$$

где $r' = \frac{n}{2} - r$, или

$$W_r = W^0 + 2\varepsilon - \frac{p_{r'}^2}{2m^*}. \quad (13b)$$

Здесь p'_r представляет собой квазиимпульс, соответствующий волновому числу $\frac{r'}{L}$, а m^* — ту же эффективную массу (13а), как и выше. Следует отметить, что в формулу (13б) эта масса входит с отрицательным знаком, т. е. «кинетическая» энергия электрона оказывается вблизи ее максимального значения как бы отрицательной.

Заметим, что свойства, соответствующие отрицательному значению эффективной массы электрона, в металле фактически не наблюдаются. На опыте обнаруживаются не сами такие электроны, а их отсутствие в энергетической полосе, заполненной почти доверху.

Такие «дырки» в электрической плотности¹⁾ ведут себя как положительно заряженные частицы с положительной эффективной массой.

Зависимость полной энергии от квазиимпульса изображена графически на рис. 33. Она имеет вид косинусоиды с минимумом в точке $r=0$ и максимумом в точках $r=\pm \frac{n}{2}$.

Фактически обе последние точки следует рассматривать как одну точку, соответствующую стоячей электронной волне, т. е. нулевой скорости поступательного движения электрона. Для того чтобы графически изобразить этот результат, необходимо свернуть рис. 33 в цилиндр с вертикальной осью так, чтобы обе крайние точки слились друг с другом. Что касается фактической, или «групповой», скорости движения электрона, то она выражается формулой

$$v_r = \frac{dW_r}{dp_r}, \quad (14)$$

которая при крайних — очень малых или очень больших — значениях квазиимпульса p_r или p'_r , принимает обычный вид

$$v_r = \frac{p_r}{m^*}$$

¹⁾ Это «дырки» не в обычном пространстве, а в пространстве квазиимпульсов. (Прим. ред.)

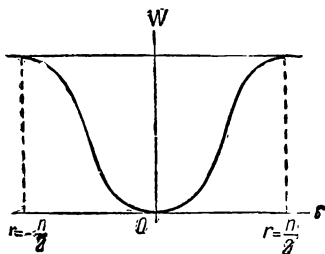


Рис. 33.

или

$$v_{r'} = -\frac{p'_{r'}}{m^*};$$

при промежуточных значениях p она изменяется по синусоиде, изображенной на рис. 34.

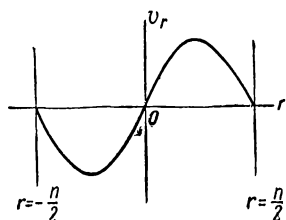


Рис. 34.

Для более точного изображения рассматриваемых соотношений этот рисунок, так же как и предыдущий, должен быть свернут в цилиндрическую трубку. Мы видим, таким образом, что групповая скорость (или скорость распространения волнового пакета, которым изображается частица) до-

стигает максимального значения при $r = \pm \frac{n}{4}$.

§ 5. Междужонные переходы электрона и сведение верхних зон к нижней (основной)

Рисунки 33 и 34 непосредственно связаны друг с другом. Возрастание энергии с увеличением волнового числа $\frac{\gamma}{2\pi}$ (или квазиимпульса p) в соответствии с рис. 33 приводит к переходу электрона от нижнего края «разрешенной полосы», где энергия его равна $W^0 - 2\epsilon$, к верхнему краю этой полосы, с энергией $W^0 + 2\epsilon$, где, однако, он снова останавливается и с дальнейшим возрастанием p поворачивает в обратную сторону в связи с изменением знака своей групповой скорости (поскольку возрастание r на n эквивалентно возвращению к исходному значению r). Таким образом, под влиянием ускоряющей силы, — например, зависящей от электрического поля, которое тянет электрон в определенную сторону, — этот электрон, связанный с кольцом атомов, не может выйти за пределы полосы, соответствующей определенной энергии его связи с одним из этих атомов (W^0); движение его сводится к равномерному возрастанию квазиимпульса p , по формуле

$$\frac{dp}{dt} = eE, \quad (15)$$

чему, однако, соответствует *периодическое* изменение групповой скорости по синусоиде рис. 34.

Сказанное нуждается, впрочем, в некоторой поправке. Обе кривые рис. 33 и 34 соответствуют, строго говоря, движению электрона в *отсутствие* внешнего электрического поля, поскольку дополнительная потенциальная энергия в этом поле не учитывается. В присутствии внешней силы eE , направленной, скажем, вправо, энергетические полосы коллективизированного электрона должны наклониться вправо, как показано на рис. 35.

При таких условиях горизонтальная линия, представляющая движение электрона с постоянной энергией W , должна, вообще говоря, пересекать разрешенную полосу, в которой он первоначально находился, и переходить в следующие разре-

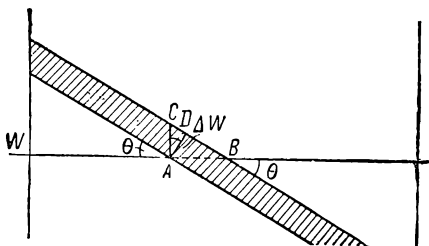


Рис. 35.

шенные полосы (соответствующие возбужденным индивидуальным состояниям электрона в изолированной потенциальной яме) через разделяющие их друг от друга «запрещенные полосы». Это «просачивание» электрона через запрещенную полосу в следующую разрешенную полосу (которая при отсутствии внешнего поля имеет большую энергию, нежели исходная) представляет собой аналог просачивания электрона через потенциальный барьер, в котором его кинетическая энергия оказывается отрицательной, причем вероятность такого просачивания убывает экспоненциальным образом с увеличением высоты барьера и его ширины.

В рассматриваемом случае (см. треугольник ABC на рис. 35) эта высота AC равна $\frac{\Delta W}{\cos \theta}$, где ΔW — «ширина» запрещенной полосы, а θ — угол наклона изображающей ее заштрихованной полоски с горизонтальной линией; что же касается ширины барьера AB , то она равна $\frac{\Delta W}{\sin \theta}$. Замечая, что $\frac{1}{\sin \theta} = \frac{1}{eE}$

(так как потенциальная энергия электрона во внешнем поле выражается формулой $U = -eEx + \text{const}$), и пользуясь общей формулой для коэффициента прозрачности потенциального барьера¹⁾

$$D \cong \exp \left[-\frac{4\pi}{h} \sqrt{2mAC \cdot AB} \right],$$

где m — истинная масса электрона, получаем:

$$D \approx \exp \left[-\frac{4\pi}{h} \sqrt{2m \frac{\Delta W}{\cos \theta} \frac{\Delta W}{\sin \theta}} \right]$$

или приближенно (поскольку угол θ близок к нулю)

$$D \approx \exp \left[-\frac{4\pi}{h} \sqrt{2m \frac{(\Delta W)^{3/2}}{eE}} \right]. \quad (16)$$

В случае широких запрещенных полос и не слишком сильных полей D равно практически нулю. Однако в случае очень узких запрещенных полос (к которым предыдущая теория, строго говоря, неприменима) коэффициент D может быть близок к 1 даже при относительно слабых полях E . В этом случае, который встречается, в особенности, у металлических проводников, электрон может легко перепрыгивать из одной разрешенной полосы в следующую, несмотря на наличие небольшого разрыва (запрещенной полосы) между ними.

При таких условиях предыдущие результаты, выражающие зависимость энергии $W(p)$ и групповой скорости $v(p)$ от квазимпульса, можно представить себе следующим образом.

Разделим кривые энергии для второй, третьей и других, более высоких, зон значений квазимпульса на правую и левую половины (соответствующие положительным и отрицательным скоростям электрона) и разнесем эти половины вправо и влево так, чтобы они начинались не в центре, а в точках $r = \pm \frac{n}{2}, \pm n, \pm \frac{3n}{2}$, являясь как бы продолжением друг друга и отделяясь лишь узкими интервалами — запрещенными участками (рис. 36). В пределе исчезающих запрещенных по-

¹⁾ См. например, Д. И. Блохинцев, Основы квантовой механики, Гостехиздат, М.-Л., 1949, стр. 379 и сл. (Прим. ред.)

лос, т. е. совершенно свободных электронов, кривая рис. 36 совпадает с обычной кривой (параболой) зависимости энергии электрона от его импульса¹⁾.

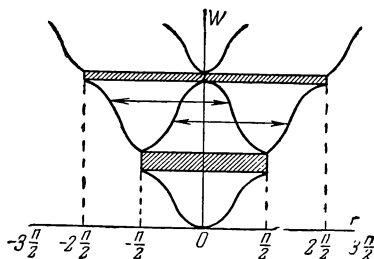


Рис. 36.

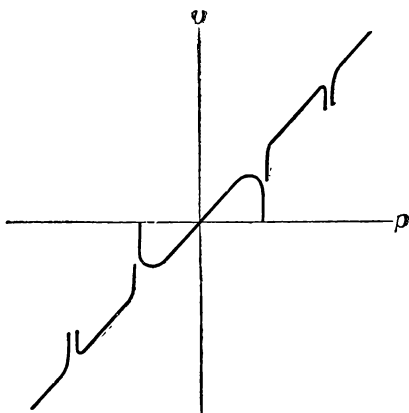


Рис. 37.

При аналогичном смещении кривой зависимости групповой скорости электрона $v = \frac{dW}{dp}$ от квазиимпульса во второй, третьей и т. д. зонах получится кривая рис. 37.

¹⁾ См. примечание редактора в конце § 2 настоящей главы. (Прим. ред.)

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, Волновая механика, ч. I, ОНТИ, 1933.
 2. Ф. Зейтц, Физика металлов, Гостехиздат, 1947.
 3. В. Юм-Розери, Электроны и металлы, Metallurgizdat, 1949.
 4. Р. Пайерлс, Электронная теория металлов, ИЛ, 1947.
 5. Р. Пайерлс, Квантовая теория твердых тел, ИЛ, 1957.
 6. Г. Бете и А. Зоммерфельд, Электронная теория металлов, ОНТИ, Гостехиздат, 1938.
 7. А. Вильсон, Квантовая теория металлов, Гостехиздат, 1941.
 8. Ф. Зейтц, Современная теория твердого тела, Гостехиздат, 1949.
 9. В. Шокли, Теория электронных полупроводников, ИЛ, 1953.
 10. Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, Гостехиздат, 1957.
-

ГЛАВА IX

ЗОННАЯ ТЕОРИЯ ТВЕРДЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

§ 1. Коллективизированные электроны в диэлектриках и электронных полупроводниках

Изложенная выше теория может быть применена, прежде всего, к тем относительно немногочисленным электронам, которые в диэлектрических кристаллах отрываются от отдельных атомов (под влиянием оптического или термического возбуждения, т. е. поглощения световой или тепловой энергии) и переходят в коллективизированные состояния. Поскольку число таких «возбужденных» электронов мало, они ведут себя практически так же, как посторонние электроны, введенные в диэлектрик извне, т. е. не взаимодействуют друг с другом и переходят от одного нейтрального атома кристалла к следующему, также нейтральному, согласно рассмотренной выше схеме. Естественно себе представить, что в случае идеально правильной трехмерной кристаллической решетки это движение совершается таким же образом, как и в одномерном случае, т. е. *прямолинейно* и, при отсутствии внешних сил, равномерно, причем движение электрона вдоль соответствующего прямолинейного ряда атомов описывается функцией такого же вида $\psi = F(x) e^{i\gamma x}$, который был рассмотрен нами выше. При этом множитель $e^{i\gamma x}$ описывает поступательную часть движения электрона (с квазимпульсом $p = \frac{\hbar\gamma}{2\pi}$), а периодический множитель $F(x)$ — движение электрона в отдельных потенциальных ямках, т. е. около отдельных атомов. В этом смысле движение коллективизированного электрона можно сравнить с движением точки на поверхности катящегося шарика или колеса: вращению последнего вокруг его оси соответствует вращение электрона вокруг одного атома, а поступательному движению

оси колеса (или центра шарика) — перемещение электрона вдоль прямолинейного ряда атомов. Естественно, что кинетическая энергия электрона при данном его импульсе выражается более сложным образом, чем в случае совершенно свободного электрона; это различие, как мы видели выше, сводится в простейшем случае малых импульсов к замене истинной массы электрона некоторой «эффективной» массой m^* .

Эта картина независимого движения коллективизированных электронов практически не меняется в случае нескольких и даже многих электронов, пока число их остается малым в сравнении с числом нейтральных атомов, поскольку при таких условиях взаимодействием коллективизированных электронов друг с другом или с оставленными ими «положительными дырками», т. е. положительно заряженными ионами, от которых они оторвались, можно пренебречь. При таких условиях эти положительные дырки должны вести себя примерно так же, как и коллективизированные электроны, т. е. должны перемещаться прямолинейно и в среднем равномерно по различным рядам атомов, путем своеобразного «эстафетного» механизма, который сводится к переходу электрона от исходного нейтрального атома к соседнему положительному иону и т. д. Таким образом, в этом смысле «коллективизированные положительные дырки» должны вести себя совершенно так же, как коллективизированные электроны, или, вернее, как коллективизированные «позитроны» (т. е. положительные электроны). Их движение в соответствующем направлении может быть, следовательно, описано волновыми функциями аналогичного вида

$F(x) e^{i\gamma x}$, которым при малых волновых числах $\frac{\gamma}{2\pi}$ соответствуют

кинетические энергии вида $\frac{p^2}{2m^{**}}$, т. е. частицы с квазиимпульсом

$p = \frac{\hbar\gamma}{2\pi}$ и эффективной массой m^{**} , отличной от эф-

фективной массы коллективизированных электронов m^* .

Для вырывания электрона из нейтрального атома под действием света последний должен иметь достаточно высокую частоту, так чтобы соответствующий квант энергии $\hbar\nu$ был больше энергии связи электрона с положительным ионом (вместе с которым он образует нейтральный атом). В противном случае поглощение света также оказывается, вообще говоря, возможным; однако результатом этого является не появление

свободных друг от друга электрона и дырки, но *возбужденного нейтрального атома*. Это возникшее где-либо состояние возбуждения не остается, вообще говоря, неподвижным, но может перемещаться прямолинейно и равномерно вдоль того или иного ряда атомов, как некая частица, которую я предложил называть «экситоном» («квантом возбуждения»). Движение экситона характеризуется волновой функцией того же типа, как и движение электрона или положительной дырки, и при небольших значениях квазиимпульса p характеризуется дополнительной энергией того же вида $\frac{p^2}{2m}$, где m — эффективная масса экситона (эта энергия прибавляется к энергии возбуждения атома, соответствующей образованию неподвижного экситона).

Наряду с маленькими экситонами, соответствующими слабо возбужденным атомам, в диэлектрике могут существовать и экситоны относительно больших размеров, во много раз превышающих расстояния между ближайшими атомами.

Эти «мега-экситоны» могут быть описаны как образованные относительно пространственно удаленными друг от друга электроном и дыркой, которые вращаются относительно друг друга под влиянием взаимного притяжения, между тем как «центр тяжести» образуемой ими не вполне разделившейся пары движется прямолинейно и равномерно. Связь подобной пары может быть охарактеризована потенциальной энергией $\frac{e^2}{\epsilon_0 r}$, где r — расстояние между ними, а ϵ_0 — та часть диэлектрической проницаемости диэлектрика, которая имеет безынерционный характер, т. е. зависит от деформируемости электронных оболочек атомов. Полная энергия такой «пары» равна, как известно, половине предыдущего выражения, если заменить в нем радиус r относительной орбиты ее большой полуосью a . Энергия, необходимая для окончательного разрыва пары, равна, следовательно, $\frac{e^2}{2\epsilon_0 a}$; таким образом, она во столько раз меньше энергии связи двух свободных зарядов $\pm e$, во сколько ϵ_0 больше единицы.

Этот результат является достаточным, конечно, лишь в случае больших экситонов; в случае слабых возбуждений предыдущая формула имеет грубо приближенный характер.

Тем не менее, она качественно объясняет тот факт, что энергия связи электронов с атомами твердого диэлектрического тела, т. е. энергия, которая необходима для того, чтобы расщепить нейтральный атом на коллективизированный электрон и коллективизированную дырку, бывает обычно гораздо меньше энергии, требуемой для *ионизации* соответствующего атома в газе; иными словами, энергия коллективизации электрона и дырки в диэлектрическом кристалле должна быть значительно меньше, чем энергия их ионизации, т. е. полного освобождения. Это означает, что для извлечения коллективизированного электрона из диэлектрика и его полного освобождения требуется, вообще говоря, больше (а подчас и гораздо больше) энергии, чем для его коллективизации.

§ 2. Зависимость степени коллективизации электронов в полупроводниках от температуры; роль примесей

Изложенные соображения непосредственно объясняют тот факт, что степень коллективизации электронов в диэлектриках с высоким значением диэлектрической проницаемости бывает, как правило, гораздо выше, чем степень ионизации атомов (или молекул) того же вещества в газообразном состоянии при тех же, не очень высоких температурах. В самом деле, степень ионизации газа (т. е. отношение числа n' ионизованных атомов к числу нейтральных n) изменяется с температурой по формуле

$$\frac{n'}{n} = Ae^{-\frac{U}{2kT}}, \quad (1)$$

где U обозначает энергию, а $\frac{U}{2}$ — половину этой энергии, приходящуюся на один электрон или один ион (A — константа, зависящая от объема газа). Эта же формула применима и к процессу коллективизации электронов и дырок, если рассматривать величину U как энергию коллективизации (а не ионизации), определив ее через энергию ионизации U_0 по приближенной формуле $U = U_0/\epsilon_0$. Если U_0 равно, скажем, 10 вольт, а $\epsilon_0 = 10$, т. е. $U = 1$ вольт (1 вольт соответствует 23 000 кал/моль), то при комнатной температуре ($kT = 600$ кал/моль) отношение $\frac{n'}{n}$ в случае ионизации газа

равно 10^{-170} , а в случае коллективизации электронов в кристалле, построенном из тех же атомов, 10^{-17} . Таким образом, относительное число коллективизированных электронов (и дырок) оказывается в этом случае несравненно большим, чем степень ионизации того же вещества в газообразном состоянии.

Твердые диэлектрики с малым значением энергии U обладают поэтому, даже при относительно невысоких температурах, достаточным числом коллективизированных электронов и дырок для того, чтобы обеспечить сравнительно высокую электропроводность, и потому обычно называются «электронными полупроводниками» (превращаясь в настоящие диэлектрики лишь при очень низких температурах). Следует отметить, что вопрос о связи их электропроводности с диэлектрической проницаемостью до сих пор экспериментально мало изучен (так как измерение диэлектрической проницаемости при хорошей проводимости представляет значительные экспериментальные трудности).

Предыдущие соображения относительно поведения коллективизированных электронов и дырок относятся лишь к случаю «чистых» полупроводников, которые практически никогда не встречаются в действительности. Обычно эти тела содержат небольшое количество примесей, которые либо легко отдают свои электроны в общий котел, либо же, наоборот, прочно захватывают электроны у атомов основного вещества. В первом случае посторонние атомы, образующие такие примеси, называются «донорами», а во втором — «акцепторами» электронов. При наличии доноров коллективизированным электронам соответствуют «локализованные» (на донорах), т. е. неподвижные дырки; наоборот, при наличии акцепторов в диэлектрическом кристалле появляются коллективизированные, т. е. подвижные, дырки, тогда как электроны остаются локализованными на атомах акцептора. Сказанное относится, вообще говоря, лишь к сравнительно низким температурам, когда разница в энергиях коллективизации электронов или дырок с атомов примеси и атомов основного вещества является существенной, так что эти примеси играют *основную* роль в качестве фактора коллективизации («примесные полупроводники»). Зависимость числа коллективизированных электронов или дырок от температуры в области достаточно низких температур выражается той же формулой (1), где U имеет теперь несколько другой смысл, чем раньше.

При повышении температуры число коллективизированных электронов или дырок приближается к пределу, равному числу доноров или акцепторов n_0 , по формуле

$$\frac{n'^2}{n_0 - n'} = \text{const } e^{-\frac{U}{kT}} \quad (2)$$

так же как в обычной теории растворов электролитов.

§ 3. Рассеяние коллективизированных электронов и дырок в кристалле и их «самозахват»

Мы предполагали до сих пор, что наличие в кристалле электронного полупроводника или диэлектрика относительно небольшого числа коллективизированных электронов или дырок совершенно не связано со взаимодействием этих частиц с атомами (ионами) и что расположение последних при наличии коллективизированных частиц остается столь же правильным, как и при их отсутствии. Это представление является, по существу, неправильным и нуждается в уточнении.

Во-первых, всякое отклонение атомов кристалла от правильного расположения вызывает, или может вызвать, отклонение коллективизированного электрона или дырки от прямолинейного пути следования, совершенно подобно тому, как это имеет место в металлах. Этими неправильными отклонениями, обусловленными «тепловыми флуктуациями» в расположении атомов, объясняется явление *рассеяния* электронов и дырок, которое лежит в основе электрического сопротивления электронных полупроводников. В случае металлов электроны движутся с большими скоростями, которым соответствуют короткие де-бройлевские волны, сравнимые по своей длине с межуатомными расстояниями; как отмечалось выше, рассеяние таких волн более близко к рассеянию рентгеновских лучей, чем лучей видимого света.

В электронных полупроводниках дело в этом отношении обстоит проще, так как в этом случае коллективизированные электроны (и дырки) движутся с обычными тепловыми скоростями, которым соответствуют сравнительно длинные волны (с длиной, в несколько десятков раз большей, чем межуатомные расстояния). Поэтому рассеяние их происходит вполне аналогично рассеянию видимого света, обуславливаясь флуктуациями плотности. Поскольку величина этих флуктуаций пропорцио-

нальна абсолютной температуре тела, то ей пропорционален также и коэффициент рассеяния электронных и дырочных волн; а так как электропроводность обратно пропорциональна коэффициенту рассеяния волн и средней скорости теплового движения

$v = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$, то подвижность этих носителей электрического тока пропорциональна $\frac{1}{T^{3/2}}$. Этот результат подтверждается на

опыте. Что же касается величины полной электропроводности σ , то ее изменение с температурой определяется главным образом возрастанием *числа* коллективизированных электронов и

дырок с повышением температуры по закону $n' = n_0 e^{-\frac{U}{2kT}}$. Таким образом, в противоположность металлам, у которых число коллективизированных электронов остается постоянным, а подвижность этих электронов медленно падает с повышением температуры, электропроводность полупроводников не только не падает, но, наоборот, нарастает практически экспоненциально

(точнее, по закону $\sigma = \text{const } e^{-\frac{U}{2kT}}$). Следует также отметить, что в то время как электропроводность металлов падает с возрастанием количества посторонних примесей (вследствие сокращения средней длины свободного пробега), у электронных полупроводников она при этом резко возрастает, если только, как это обычно имеет место, энергия коллективизации электронов или дырок для этих примесей много меньше, чем для атомов основного вещества.

Еще более важное отличие полупроводников от металлов, также связанное с относительной малостью скорости поступательного движения электронов у первых по сравнению со вторыми, заключается в том, что это поступательное движение может нарушаться вследствие сопутствующего ему изменения в расположении близких к электрону атомов. При быстром движении электрона атомы «не успевают» сместиться из своих «правильных» положений в узлах решетки. При относительно медленном движении такое смещение может иметь место. При этом электрон, нашедший себе временный приют на одном из нейтральных атомов, успевает притянуть к этому атому близлежащие нейтральные атомы, действуя на них как атом посторонней примеси и становясь центром упругой деформации кристалла. Когда эта деформация завершается, электрон уже не

может перейти от данного атома к соседнему, если только вместе с ним не переместится и сама деформация, центром которой он является. А так как в перемещении подобной деформации участвуют сравнительно тяжелые атомы, то скорость этого перемещения должна быть гораздо меньше, чем скорость того же коллективизированного электрона, не связанного с деформацией.

Особенно большую роль играет этот процесс «самозахвата» электрона — не на посторонних примесях, а на частицах основного вещества — в том случае, если последнее состоит не из нейтральных атомов (как, например, сера или селен), а из противоположно заряженных *ионов* (окислы и сульфиды разных металлов), т. е. в случае *полярных* веществ или, вернее, *ионных кристаллов* (поскольку ионы их не находятся в диссоциированном состоянии и практически не принимают участия в прохождении электрического тока). В этом случае деформация, вызываемая электроном, сводится к *поляризации* диэлектрика в пространстве, окружающем электрон, т. е. в приближении к последнему положительных ионов и удалении от него ионов отрицательных. В результате этой поляризации электрон, являющийся ее причиной, переходит в более или менее связанное состояние и, оставаясь в принципе коллективизированным, в значительной мере утрачивает свою подвижность, превращаясь в то, что С. И. Пекар предложил в 1946 г. называть «поляроном». Пекар разработал также количественную теорию этих поляронов, установив, что они имеют значительные линейные размеры (в несколько раз превышающие межатомные расстояния), вычислив энергию, выделяющуюся при образовании полярона¹⁾ и, наконец, определив его эффективную массу, а следовательно, и подвижность (т. е. среднюю скорость, приобретаемую им во внешнем электрическом поле).

Поскольку «самозахваченное», или «поляронное», состояние коллективизированного электрона обладает значительно меньшей энергией, чем обычное «свободное» состояние, большинство коллективизированных электронов должно спонтанно (с выделе-

¹⁾ Излагаемые представления в качественной форме уже давно высказывались мной (см., например, мою книгу «Теория твердых и жидких тел», Л., 1934) и Л. Д. Ландау, впервые высказавшим в 1932 г. идею о «самозахвате» электронов, но неправильно полагавшим, что для этого требуется некоторая энергия активации, исключающая возможность «самозахвата» при низких температурах.

нием энергии) переходить в поляронное состояние и более или менее длительно пребывать в нем. Не останавливаясь на выводе формул Пекара, отметим лишь, что в ионных кристаллах диэлектриков и полупроводников при комнатной температуре значительное большинство коллективизированных электронов (99 или даже $99,9^0/_{10}$) находится в поляронных состояниях; это обстоятельство в отношении доли участия их в создании электрического тока под влиянием внешнего электрического поля компенсируется, однако, сравнительно малой подвижностью поляронов, так что эта доля оказывается сравнимой у поляронов и обычных электронов.

Положительные (электронные) дырки ведут себя в отношении самозахвата совершенно так же, как и коллективизированные электроны, образуя преимущественно малоподвижные «положительные поляроны».

§ 4. Критическое рассмотрение теории коллективизации электронов в нормальном состоянии диэлектриков

Представления, изложенные в предыдущих параграфах, являются, по моему мнению, совершенно бесспорными. Однако ряд физиков-теоретиков (например Вильсон) пытались распространить их на электроны кристалла, находящегося как в слабо возбужденном, так и в *нормальном* состоянии (при $T=0$). Против такой крайней точки зрения необходимо возражать самым решительным образом, тем более, что в среде физиков-экспериментаторов и инженеров она приобрела чрезвычайно широкую и незаслуженную популярность.

Эта «крайняя» теория исходит из того принципа, что в диэлектрическом кристалле, находящемся в нормальном состоянии (с минимальной энергией W), все электроны, или по крайней мере электроны, образующие *наружный* слой электронной оболочки отдельных атомов (т. е. валентные электроны), не связаны с отдельными атомами, как в газе, но находятся в коллективизированных состояниях с минимальными энергиями. Так как, согласно принципу Паули, как в отдельном атоме, так и в макроскопическом теле, образованном путем соединения большого числа атомов, в каждом квантованном состоянии могут находиться всего лишь два электрона с противоположно направленными осями (спинами), то отсюда следует, что в нормальном состоянии кристалла все нижние коллективизированные

состояния разрешенной полосы, образующейся из одного квантового состояния электрона в изолированном атоме, заняты, а верхние, вообще говоря, свободны.

Так, например, в случае одномерной модели, которую мы рассматривали в предыдущей главе, число коллективизированных состояний электрона, независимо от направления его спина, в каждой разрешенной полосе равно числу атомов в цепочке, заменяющей трехмерный кристалл. Если эти атомы одновалентны, т. е. содержат по одному наружному электрону каждый, то, учитывая, что в каждом квантованном состоянии могут находиться два электрона с противоположными спинами, мы приходим к заключению, что эта полоса оказывается заполненной лишь наполовину. А именно, в нижней ее половине размещаются все n электронов, причем половина их движется

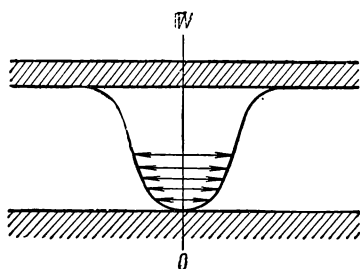


Рис. 38.

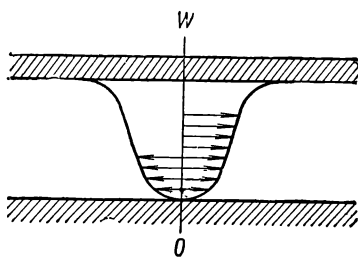


Рис. 39.

направо, а половина — налево, с попарно одинаковыми энергиями (а также импульсами или скоростями), как показано на рис. 38, тогда как верхняя половина полосы оказывается пустой (равно как и все остальные, еще более высокие, полосы).

Если же рассматриваемые атомы являются двухвалентными, то в образуемом ими одномерном кристалле все коллективизированные состояния рассматриваемой полосы оказываются занятыми, т. е. полоса оказывается «заполненной». В первом случае под влиянием внешних электрических сил, направленных, скажем, вправо, электроны, оставаясь в пределах этой полосы, могут переходить от состояний, которые соответствуют отрицательным скоростям, в состояния движения с положительными скоростями, — что, конечно, сопровождается общим повышением их энергии по отношению к нормальному (минимальному) значению

(см. рис. 39). Такое перераспределение электронов соответствует возникновению электрического тока определенной величины, максимальное значение которой получается при переходе всех электронов из «левых» состояний в «правые». Таким образом, состояния с током оказываются хотя и менее выгодными с энергетической точки зрения (при неучете потенциальной энергии электронов во внешнем поле), но в принципе возможными, — а при учете этой дополнительной потенциальной энергии и более выгодными.

Рассматриваемая модель *одновалентного* твердого тела представляет собой, следовательно, проводник электричества или *металл*.

Наоборот, в случае *двувалентных* атомов та же модель представляет собой одномерный *диэлектрик*, в котором сила электрического тока ввиду заполненности электронами всей энергетической полосы коллективизированных состояний равна нулю и не может перейти к отличному от нуля значению, поскольку электроны не могут перейти, путем туннельного эффекта, в следующую, более высокую полосу.

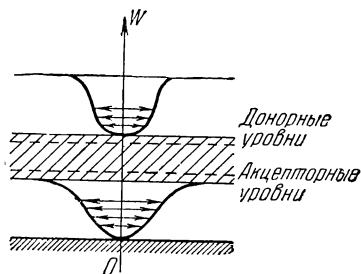


Рис. 40.

Таким чрезвычайно простым и ясным (в принципе) путем в теории Вильсона, Пайерлса и других решается вопрос об электрической природе тела, образуемого данными атомами.

Эта теория позволяет столь же просто интерпретировать появление у диэлектрика электрической проводимости под влиянием повышения температуры или освещения. В этом случае часть электронов, в особенности тех, которые находились вблизи верхнего уровня заполненной полосы, перескакивает в следующую полосу (которая оставалась пустой при $T=0$), заполняя наиболее низкие ее уровни. При этом в нижней полосе появляются вакантные уровни, которые можно трактовать как «позитроны», т. е. электронные (положительные) дырки (рис. 40). В результате диэлектрик приобретает электронную проводимость в верхней полосе и дырочную — в нижней (которая ранее была заполнена). При наличии посторонних примесных атомов

в решетке появляются дискретные уровни, соответствующие уровням валентных электронов примесных атомов. Если эти уровни расположены в запрещенной полосе вблизи нижнего края верхней пустой полосы проводимости (рис. 40), то электроны могут перебрасываться с примесных уровней в зону проводимости за счет теплового движения. В результате у диэлектрика появляется электронная проводимость при нагревании. Аналогичное положение имеет место в случае, когда примесные уровни расположены в нижней части запрещенной полосы; при этом в зоне проводимости появляются дырки за счет перехода электрона на примесный уровень и возникает дырочная проводимость.

Следует иметь, однако, в виду, что эти выводы теории основываются на принципиально недопустимых упрощениях (пренебрежение взаимодействием электронов друг с другом) и поэтому не всегда согласуются с экспериментальными фактами.

Опыт показывает, что у многих диэлектриков и полупроводников поглощение света не всегда сопровождается появлением электропроводности, т. е. переходом электронов в коллективизированные состояния ранее пустой верхней зоны. Это обстоятельство объясняется тем, что электроны переходят в возбужденные «экситонные» состояния, не отделяясь полностью от атомов. Для этого представления, выдвинутого автором в 1931 г.¹⁾ (см. выше), в теории Вильсона нет и не может быть места. Не поддается также объяснению, с точки зрения этой теории, существование «самозахваченных» электронов или дырок (поляронов), основывающееся на представлении об их «локализации» на том или ином атоме кристаллической решетки.

Представление о коллективизации всех, или хотя бы всех, валентных электронов в *нормальном состоянии* кристалла диэлектрика не является обоснованным. Это представление возникло на почве предположения о том, что силы, испытываемые каждым электроном в кристалле, могут быть удовлетворительно описаны с помощью некоторого «самосогласованного» поля, обусловленного совокупным действием всех остальных электронов и положительных ионов и имеющего строго периодический характер (соответствующий симметрии самого кристалла). Последнее предположение, по-видимому, в некоторой степени

¹⁾ См. Я. И. Френкель, Phys. Rev. **37**, 17, 1276 (1931); Sow. Phys. **9**, 158 (1936); ЖЭТФ **6**, 647 (1936).

оправдано для металлов. В случае же диэлектриков сильная связь электронов с отдельными ионами, значительная спиновая корреляция состояний валентных электронов соседних атомов (подобных той, которая имеется в молекулах с гомополярной связью) вместе с кулоновским взаимодействием электронов, вероятно, вовсе исключают условия для возможности замены всех сил, действующих на электрон единым «самосогласованным» полем. Электроны в действительности весьма прочно связываются с одним из ионов (или с одной из пар ионов, занимающих соседние узлы решетки), образуя нечто подобное замкнутой оболочке в атоме¹⁾.

Положение несколько изменяется в том случае, если речь идет о возбужденном диэлектрике. Один из электронов в этом случае, получив достаточную энергию, может перейти из своего устойчивого — основного — состояния в «коллективизированное» состояние. Действительно, такой возбужденный электрон, перейдя со своей орбиты в другую область кристалла, окажется среди нейтральных атомов (или групп атомов), электронные оболочки которых укомплектованы. При этом его взаимодействие с атомами будет гораздо слабее, чем связь их с собственными валентными электронами. В результате этого возбужденный электрон, не локализуясь, будет находиться в коллективизированном состоянии, переходя от одного атома к соседнему.

Заметим, впрочем, что эти возбужденные и коллективизированные электроны в диэлектрике при некоторых условиях локализуются, как мы уже указывали выше, образуя «поляронные» состояния (по Пекару). Электрон при этом поляризует среду и движется далее, передвигая вместе с собою область поляризации в кристалле.

Укажем в заключение на следующее, несколько парадоксальное обстоятельство. Если в зонной теории вовсе не учитывать теплового движения атомов решетки, то теоретически проводимость кристалла должна была бы быть равной нулю и

¹⁾ Не нужно думать, однако, что валентные электроны в основном состоянии диэлектрика или полупроводника также связаны с отдельными ионами, как это имеет место в изолированных атомах. Эти электроны также коллективизированы, но только они образуют такую систему, для которой распределение плотности заряда, спинов и состояний полностью однородно (замкнутая зарядово- и спиново-синглетная оболочка), в противоположность ферромагнетику, например, где нет спиновой замкнутости, или металлу, где нет однородности заряда и имеется спонтанная ионизация. (*Прим. ред.*)

в тех случаях, когда в полосе проводимости не все уровни заполнены. Под действием электрического поля электроны, ускоряясь, стали бы переходить с нижних уровней полосы на верхние. Но, как мы знаем, при приближении электрона к границе зоны групповая скорость его убывает, стремясь к нулю и, далее, меняя знак на противоположный, в соответствии с упрощенным брэгговским представлением о «селективном отражении» волн. Таким образом при отсутствии торможения электронов (в связи с их тепловым рассеянием) движение их должно было бы иметь колебательный характер, соответствующий средней скорости, равной нулю. Конечная проводимость кристалла обуславливается, с этой точки зрения, лишь торможением электронов в решетке. При таком торможении нарастание энергии электрона во внешнем поле происходит лишь до известного предела, пропорционального напряженности поля и, вообще говоря, меньшего критического значения, соответствующего брэгговскому отражению. Электрон соответственно остается все время в средней части полосы проводимости, не приближаясь к ее краям.

Практически в диэлектриках условия для перевода электронов к краю полосы проводимости могут быть достигнуты лишь при очень больших полях. В этом случае, однако, резко возрастает прозрачность отделяющих соседние полосы барьеров и электроны становятся способными разгоняться до очень больших скоростей, чему соответствует пробой диэлектрика.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, Теория твердых и жидких тел, ОНТИ, 1934.
2. А. Ф. Иоффе, Полупроводники, Изд. АН СССР, 1955.
3. А. Ф. Иоффе, Полупроводники в современной физике, Изд. АН СССР, 1954.
4. С. И. Пекар, Исследования по электронной теории кристаллов, Гостехиздат, 1951.
5. Э. И. Адирович, Некоторые вопросы теории люминесценции кристаллов, Гостехиздат, 1951.
6. Ф. Ф. Волькенштейн, Электропроводность полупроводников, Гостехиздат, 1947.
7. Н. Мотт и Р. Герни, Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, 1950.
8. В. Шокли, Теория электронных полупроводников, ИЛ, 1953.
9. Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, Гостехиздат, 1957.
10. Р. Пайерлс, Квантовая теория твердых тел, ИЛ, 1957.

ГЛАВА X

ЗОННАЯ ТЕОРИЯ МЕТАЛЛОВ

§ 1. Применение зонной теории к металлам (случай двух измерений); полярная многоэлектронная модель

Зонная теория была впервые применена не к диэлектрикам, где, как мы только что видели, она может применяться лишь с большими ограничениями, но к металлам, в которых все валентные электроны можно считать коллективизированными даже при абсолютном нуле температуры¹⁾. Эта особенность металлов уже была рассмотрена нами выше, в гл. I, исходя из относительно слабой связи валентных электронов в изолированных атомах металла и из представления о больших размерах и сильной вытянутости их орбит.

При переходе от одномерной модели металла, рассмотренной нами выше, к двумерной и трехмерной существенно новой может явиться лишь возможность перекрытия энергетических интервалов, принадлежащих уровням соседних разрешенных полос. Картину легко уяснить на двумерной модели металла. На рис. 41 в плоскости квазиимпульсов показаны границы, в которых изменяется квазиимпульс в первой разрешенной зоне (центральный квад-

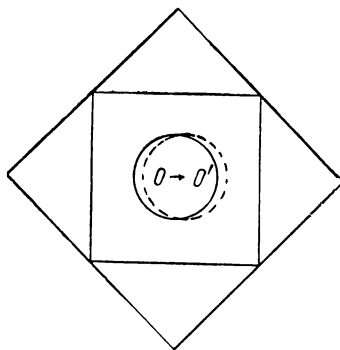


Рис. 41.

¹⁾ Внутренние электроны остаются при этом, так же как и в случае диэлектриков, практически локализованными около отдельных узлов кристаллической решетки почти в такой же конфигурации, как и у изолированных атомов.

рат) и во второй зоне металла (прямоугольные треугольники, обрамляющие центральный квадрат). Круг (или подобная кривая, а в трехмерном случае — поверхность Ферми), изображенный сплошной линией, представляет область, заполненную электронами в предположении одновалентности металла. При этом радиусы-векторы, проведенные из центра круга к любой точке, представляют квазиимпульсы соответствующих электронов. В пределах первой зоны слагающие этих квазиимпульсов изменяются от нуля до $\pm \frac{\hbar \gamma_x}{2\pi}$ (для p_x) и от 0 до $\pm \frac{\hbar \gamma_y}{2\pi}$ (для p_y).

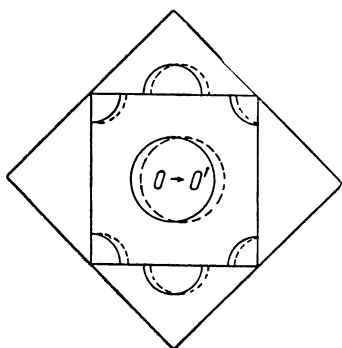


Рис. 42.

Пунктирный круг, смещенный направо, изображает распределение электронов по квазиимпульсам при наличии внешнего электрического поля $E = E_x$, вызвавшего изменение всех квазиимпульсов на величину

$\Delta p = \Delta p_x = \overrightarrow{OO'}$. Если это смещение мало в сравнении с линейными размерами первой зоны, то наличие зонной структуры не сказывается на характере движения электронов, и они ведут себя практически так же,

как и при отсутствии периодического силового поля, за исключением того обстоятельства, что их эффективная масса отличается от истинной.

На рис. 42 та же картина изображается для случая двухвалентного металла. Число электронов в последнем достаточно для того, чтобы заполнить все состояния первой зоны (считая по два электрона на одно состояние, определяемое без учета спина). В этом случае, однако, анизотропия зависимости энергии электрона W от его волнового вектора $\mathbf{k}$ (или квазиимпульса $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$) сильно сказывается, выражаясь, в частности, в том обстоятельстве, что эта энергия аномально возрастает в направлении ко всем четырем углам квадрата, ограничивающего первую зону.

В результате кривая Ферми, ограничивающая нормальное распределение электронов при абсолютном нуле температуры, отчасти заходит во вторую зону, оставляя углы первой зоны

пустыми. Площадь «горбушек», ограничиваемых кривой Ферми во второй зоне, равняется при этом остающейся вакантной площади углов первой зоны. При наличии электрического поля, направленного вправо, эта граница Ферми сдвигается, как целое, в том же направлении, принимая форму, изображаемую отрезками пунктирных кривых.

Так же как и в одномерном случае, энергия электронов, находящихся внутри первой зоны вблизи ее «углов», представляется в виде

$$W = \text{const} - \frac{p^2}{2m^*},$$

где p обозначает импульс, измеряемый от соответствующих вершин внутрь зоны. Если все четыре угла перенести в центр фигуры, то примыкающие к ним четыре квадранта соединятся в окружность с некоторым радиусом p_{max} и с площадью, равной площади выступающих «горбушек». Вакантные места в почти заполненной первой зоне трактуются теорией Пайерлса — Вильсона как электронные дырки, не локализованные на определенных атомах, как в картине, данной нами в предыдущей главе, но соответствующие определенным значениям скорости (или квазиимпульса).

Это «кинематическое» представление о дырках формально — да и по существу — эквивалентно тому статическому представлению, из которого мы исходили выше в нашей теории, поскольку соответствующим электронам (у верхнего края полосы) приходится приписывать отрицательную массу, так что отсутствие одного из подобных электронов эквивалентно частице с положительной массой (и положительным зарядом).

Сравнение пунктирных кривых со сплошными на рис. 42 показывает, что при наличии электрического поля, которое гонит электроны направо, левые и правые границы их распределения также смещаются вправо, тогда как вакантные области вблизи углов, которым соответствуют дырки, изменяют свои очертания в противоположном смысле, а именно, левые области расширяются за счет правых.

Запрещенные полосы (соответствующие минимальным значениям квазиимпульса) на рис. 40 и 41 не изображены. Можно лишь сказать, что при приближении к границам первой зоны с внутренней стороны возрастание энергии электронов замедляется и что при переходе из первой зоны во вторую энергия

возрастает скачкообразно, причем этот скачок, которому в одномерном случае соответствует *постоянная* ширина запрещенной полосы, зависит от той точки границы между обеими соседними зонами, где происходит переход через эту границу. К сожалению, графическое изображение этих обстоятельств на простой двумерной диаграмме невозможно.

Изложенная схема обычно применяется к вычислению электрических свойств и, в особенности, электропроводности металлов и позволяет ввести некоторые — не очень существенные — улучшения в ранее рассмотренную теорию, в которой коллективизированные электроны трактуются как совершенно свободные, а рассеяние их сводится к действию тепловых флуктуаций в расположении атомов. Эта упрощенная модель позволяет, однако, как мы видели выше, установить температурную зависимость коэффициента электропроводности и теплопроводности (поскольку последняя зависит от тех же электронов), а также правильно оценить абсолютное их значение.

В 1930 г. Слэйтер высказал предположение, что в металлах электроны могут переходить из индивидуального (атомного) состояния в коллективизированное (кристаллическое) состояние, подобно тому, как это имеет место в диэлектриках, но не с затратой энергии, а, наоборот, выиграшем ее. Он пытался объяснить это обстоятельство тем, что коллективизированные электроны могут занимать только *нижнюю* часть соответствующей разрешенной зоны состояний и что энергия их в этих состояниях оказывается меньше, чем в индивидуальных состояниях. Это предположение вряд ли, однако, может быть согласовано с действительностью. Тем не менее, некоторые физикитеоретики, в особенности С. П. Шубин и С. В. Вонсовский, пытались развивать электронную теорию металлов в этом направлении, совпадающем, если отвлечься от величины энергии коллективизации — т. е. считать ее отрицательной величиной — с изложенной в предыдущей главе теорией диэлектриков. Эту теорию (неполную вследствие отсутствия какого-либо критерия для определения степени коллективизации электронов и дырок при $T=0$) авторы называли «полярной» теорией металлов¹⁾.

¹⁾ «Полярная» многоэлектронная модель кристалла более разработана в настоящее время для случая полупроводников. Это обусловлено тем, что основное состояние полупроводника является однородным в смысле распределения заряда и поэтому бестоковым (отсутствуют спонтанные токовые возбуждения — электроны проводимости).

Особенно подробно она была разработана применительно к ферромагнитным металлам, где наряду с *числом* электронов, связанных с одним атомом (например $z+1$ или $z-1$, где z — валентность атома), учитывается также и спин этих электронов, что обеспечивает возможность трактовать некоторые атомы как ферромагнитные (т. е. обладающие результирующим спином), а другие — как неферромагнитные (не обладающие результирующим спином).

Согласно полярной модели лишний электрон перемещается последовательно от одного атома к следующему (вдоль некоторой прямой линии), так же как и электронная дырка. Можно, однако, представить себе более сложный механизм перемещения электронов и дырок, аналогичный процессу перемещения механических дислокаций в кристаллах (см. последнюю, XXII, главу). А именно, на отрезке прямой, равном x и содержащем в *среднем* n атомов и столько же электронов, фактическое число электронов может в данный момент оказаться равным $n+1$ (лишний электрон) или $n-1$ (дырка). Можно представить себе, что при этом лишний электрон или дырка не сосредоточены около *одного* из n атомов, но распределены равномерно вдоль отрезка x , образуя вместе с атомами нечто вроде «*нониуса*».

Можно показать с помощью как классической, так и квантовой механики, что подобный «нониус» способен перемещаться, как целое, при неизменном относительном расположении образующих его электронов, с различными скоростями, не превышающими некоторого предельного значения. Я склонен думать, что перемещение коллективизированных электронов и дырок в металле имеет, как правило, именно такой «нониусообразный» характер, а не сводится к последовательному перемещению *отдельных* (лишних) электронов или дырок, как это предполагалось выше в случае диэлектриков (хотя и в этом случае подобное коллективное движение сжатых или растянутых цепочек электронов вдоль цепочки атомов отнюдь не является исключенным). Длина соответствующих «нониусов» может быть различной, в среднем, по-видимому, возрастая при понижении

Это обстоятельство значительно упрощает расчеты и позволяет получить выражения для зависимости энергии от квазимпульсов для различных типов элементарных возбуждений (экситонов, электронов проводимости, «дырок» и т. п.). См. также примечание на стр. 167. (Прим. ред.)

температуры и стремясь к бесконечности при $T=0$. Сверхпроводящее состояние у некоторых металлов может наступать при низких, но все же отличных от нуля, температурах T_0 , при которых длина «нониусов» становится бесконечной, или, вернее, ограниченной лишь линейными размерами тела.

Изложенные соображения имеют предварительный характер и нуждаются в более строгом теоретическом обосновании и экспериментальной проверке. Однако устанавливаемая ими аналогия между явлениями пластического течения кристаллов и явлениями электропроводности представляется мне весьма правдоподобной. Во всяком случае, осложнение теории электропроводности металлов и диэлектриков (вернее, электронных полупроводников) путем замены отдельных коллективизированных электронов и дырок «нониусами» конечной длины (средняя величина которой зависит каким-то еще не изученным образом от температуры) может явиться существенным шагом вперед в этом вопросе¹⁾.

§ 2. Применение зонной теории к структуре твердых металлов и сплавов

Значительно более успешным является применение зонной теории к вопросам *статики* металлов (а не их кинетики), т. е. к определению их *равновесных* свойств — нормальных размеров, структуры и упругих постоянных, — в частности, *сжимаемости*.

Наиболее интересную теорию этих свойств предложил в 1933 г. английский теоретик Джонс. В основу своих соображений он положил то обстоятельство, что при подходе к границе зоны с внутренней стороны темп нарастания энергии

¹⁾ Возможно, что в случае сверхпроводников существуют при низких температурах токовые возбуждения, которые подчиняются не статистике Ферми (как электроны и дырки в металлах и полупроводниках), а статистике Бозе. Для таких токоносителей должна иметь место «конденсация» бозевского газа, которая приводит к явлению «сверхтекучести» (например, это наблюдается в жидком гелии II), которая в силу заряженности этого газа принимает вид сверхпроводимости. Однако механизм возникновения спонтанных бозевских заряженных возбуждений до сих пор непонятен. Как уже указывалось выше (см. примечание редактора на стр. 105), сверхпроводящие состояния возможны также и в системе ферми-частиц, взаимодействующих с фононами. (Прим. ред.)

коллективизированных электронов замедляется (см. выше, § 4 гл. VIII). Отсюда Джонс сделал вывод, что наиболее выгодными, с точки зрения минимума энергии, кристаллическими структурами металлов при данном числе валентных электронов являются такие, которым соответствует более или менее полное *заполнение одной из зон* (первой или совокупности первой и нескольких следующих), притом именно той зоны, на границе которой имеет место возможно больший скачок энергии, чему соответствует особенно сильное селективное отражение рентгеновских лучей с той же длиной волны, как и у электронов.

Необходимо сразу же отметить, что этот принцип отнюдь не подтверждается простейшими экспериментальными фактами, относящимися к структурам чистых металлов. Так, например, мы видели выше (исходя из элементарных соображений о поведении электронного газа), что большинство металлов должно кристаллизоваться в виде кубических или гексагональных решеток компактно-упакованного типа, в которых каждый атом окружен 12 соседними. Наряду, однако, с этими компактными структурами весьма часто встречаются менее компактные — типа объемноцентрированного куба (с восемью соседями), и притом у столь простых тел, как, например, щелочные металлы. Вопрос о том, почему именно эти — самые простые и самые «металлические» — элементы кристаллизуются таким, относительно мало компактным, образом, совершенно не ставится Джонсом. Между тем вопрос этот весьма важен¹⁾.

С другой стороны, эта теория позволяет объяснить структурные модификации, наблюдаемые в ряде бинарных (а отчасти и более сложных) сплавов, при изменении их состава, в полном согласии с экспериментальными фактами, которые были установлены или резюмированы Юм-Розери и другими авторами. Закономерности, вытекающие из этих фактов, сводятся к правилу (Юм-Розери), согласно которому в идентичных по своему строению сплавах на каждый атом приходится в среднем одно и то же число валентных, т. е. коллективизированных, электронов. Например, у так называемых β -сплавов это число равно $3/2$ (AgCd , SnZn , Cu_2Al , Ag_3Al , CoZn_3), у γ -сплавов, типичным представителем которых является γ -латунь, отношение числа электронов в одной «молекуле» к числу атомов равно $21/13$

¹⁾ См. по этому вопросу примечание редактора на стр. 32.

(сюда принадлежат кубические структуры с очень большой элементарной ячейкой сложного состава: Ag_5Cd_8 , Cu_5Cd_8 , Cu_9Al_4 , $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$, Fe_5Zn_2); наконец, сплавы, у которых это отношение равно $7/4$, кристаллизуются в виде кубической гранецентрированной решетки (AgCd_3 , Ag_3Sn , Au_3Hg , CuCd_3).

Заметим, что эти изменения в структуре сплавов с изменением их состава происходят дискретным образом на *границах* определенных интервалов процентного содержания обеих компонент (порядка 10 атомных процентов). В пределах этих границ структура сплава остается более или менее неизменной, и сплав можно рассматривать как твердый раствор одного из компонентов в определенном химическом соединении его с другим (например раствор Ag или Cd в AgCd или в Ag_5Cd_8 или, наконец, в AgCd_3). Эти границы определяются пределами *растворимости* рассматриваемого компонента в соответствующем химическом соединении и зависят от температуры, а также давления и других факторов. Таким образом, изменение структуры бинарного сплава с его составом сводится к чередованию непрерывного процесса возрастания концентрации твердого раствора в одном и том же химическом соединении (например A в A_mB_n) с прерывным изменением состава и структуры этого соединения.

Правило Юм-Розери характеризует соотношение между структурой и составом этих дискретных химических (или интерметаллических) соединений, сводясь к утверждению, что каждому значению числа

$$\frac{z_A m + z_B n}{m + n},$$

т. е. отношения числа электронов в «молекуле» A_mB_n к числу атомов, соответствует определенное, не зависящее от природы атомов строение.

Согласно теории Джонса, это правило интерпретируется, исходя из того принципа, что определенному числу коллективизированных электронов на молекулу соответствует распределение их в определенной (простой или составной) зоне, которое обеспечивает минимум энергии сплава в том случае, если все эти электроны размещаются целиком внутри зоны, не достигая ее границ, вблизи которых возрастание энергии аномально замедляется.

Этот принцип подтверждается сделанными вычислениями в связи с экспериментальными данными об интенсивности селективного отражения рентгеновских лучей от различных кристаллических плоскостей. Он подтверждается также рядом фактов об изменении электропроводности или ее температурного коэффициента с изменением, в небольших пределах, концентрации разбавленных растворов в тех случаях, когда основная зона близка к заполнению.

Следует, однако, отметить, что в случае сплавов *разновалентных* элементов рассматриваемая теория наталкивается на существенное принципиальное затруднение. А именно, эта теория исходит из предположения, что *все* валентные электроны при образовании сплава коллективизируются независимо от относительного количества обоих компонентов и степени различия их валентности. Так, например, если один из них — скажем, двухвалентный — присутствует в количестве 0,1 атомного процента, а другой — одновалентный — является основным, то среднее число коллективизированных электронов на 100 атомов определяется числом

$$2 \cdot 0,1 + 99,9.$$

Можно ли считать, как это делает Джонс, что все эти электроны *равномерно* распределены по объему металла? Я думаю, что такое предположение не может соответствовать действительности и что один из наружных электронов двухвалентных атомов остается в непосредственной близости к последнему, как бы экранируя избыточный заряд соответствующего иона (к тому же выводу приходит и Мотт). Если учесть это обстоятельство, то выводы Джонса об изменении различных, в том числе магнитных и механических, свойств твердых растворов, как будто бы подтверждаемые опытными данными, теряют всякую убедительность и требуют совершенно другого обоснования.

§ 3. Интерметаллические сплавы с диэлектрическими свойствами

В заключение мы рассмотрим впервые изученный И. С. Курнаковым вопрос о своеобразных интерметаллических сплавах, которые при определенном стехиометрическом составе ведут себя в кристаллическом состоянии, как *диэлектрики*, а при

небольших отклонениях от этого состава — как электронные (или дырочные) полупроводники, в расплавленном же состоянии — независимо от состава — как обычные металлические проводники.

К таким сплавам относится, например, сплав магния с сурьмой (Mg_3Sb_2), т. е. элементов, которые обычно принято противопоставлять друг другу как типичный металл (Mg) и как металл промежуточного — металлоидального — характера (Sb).

По-видимому, вопрос о металлическом или металлоидальном характере данного элемента имеет не абсолютный, а относительный характер, т. е. один и тот же элемент, ведущий себя в чистом виде (т. е. в окружении своих собственных атомов), как металл, может вести себя в окружении атомов другого сорта, как металлоид. Это обстоятельство несколько не противоречит тому механизму коллективизации электронов металла, который был рассмотрен нами ранее и который сводится к тому, что работа коллективизации валентных электронов при окружении данного атома такими же атомами может оказаться отрицательной. Отсюда, однако, отнюдь не следует, что она остается отрицательной и в том случае, если данный атом (например Sb) будет окружен атомами другого сорта (например Mg), характеризующимися значительно меньшим ионизационным потенциалом. В этом случае более выгодным, нежели всеобщая коллективизация валентных электронов, может оказаться процесс перехода их от тех атомов, где они связаны сравнительно слабо (Mg), к соседним атомам, которые обладают более сильно выраженным сродством к электрону.

Следует иметь в виду, что наличие подобного сродства, которое обеспечивает возможность данному атому превращаться при надлежащем окружении в отрицательный ион, может отлично уживаться с наличием положительного ионизационного потенциала, характеризующего работу, которая требуется для отрыва электрона, т. е. превращения рассматриваемого атома в положительный ион. Так, например, водород является типичным электроположительным элементом (с ионизационным потенциалом порядка 13 вольт); однако в соединении с литием он образует кристаллы гидрида лития (H^-Li^+), в которых водород играет роль электроотрицательного, т. е. металлоидального элемента, а литий — электроположительного, т. е. металлического.

Поэтому тот факт, что в сплаве двух элементов — магния и сурьмы, каждый из которых сам по себе является металлом, атом магния остается положительно заряженным, а атом сурьмы заряжается отрицательно, т. е. ведет себя, как атом металлоида, ничего удивительного собой не представляет. «Интерметаллический» сплав обоих элементов стехиометрического состава Mg_3Sb_2 представляет собой на самом деле ионное соединение вида $Mg_3^{2+}Sb_2^{3-}$, аналогичное, например, каменной соли (Na^+Cl^-). Вполне естественно, что эта аналогия распространяется не только на электрические свойства (оба вещества являются диэлектриками), но также на оптические свойства (прозрачность) и даже на свойства механические (хрупкость при обычной температуре).

Если, однако, сплав Mg_3Sb_2 хотя бы в незначительной степени отклоняется от соответствующего стехиометрического состава в сторону увеличения содержания Mg или Sb, то избыточные атомы ведут себя в первом случае, как доноры, а во втором — как акцепторы и сплав, точнее, твердый раствор Mg или Sb в Mg_3Sb_2 , превращается в электронный полупроводник, в первом случае электронного, а во втором — дырочного типа.

Опыт показывает, что электропроводность такого, не вполне стехиометрического сплава возрастает при этом в десятки и сотни тысяч раз, обнаруживая в отношении своей температурной зависимости характеристики типичных полупроводников (т. е. возрастание с повышением температуры).

Еще более разительным оказывается, однако, изменение свойств рассматриваемого сплава при его расплавлении. Последнее, как показывает опыт, сопровождается еще более значительным возрастанием электропроводности (а не ее убыванием, как в случае плавления чистых металлов), которая при этом приобретает металлический характер, свойственный всем расплавленным металлам, т. е. убывает (хотя и медленнее, чем у твердых металлов) при дальнейшем нагревании. Этот факт объясняется, по-видимому, тем, что при расплавлении твердого сплава порядок в чередовании ионов Mg и Sb нарушается, или даже полностью ликвидируется, и ионы обоих сортов приобретают положительные заряды, компенсируемые коллективизированными электронами. Возможно, что превращение отрицательных ионов сурьмы в положительные связано с агрегацией атомов сурьмы и магния, образующих несмешивающиеся частицы

коллоидных размеров (явление, часто наблюдаемое в жидких сплавах разных металлов). Экспериментально этот вопрос еще не исследовался¹⁾).

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, Теория твердых и жидких тел, ГОНТИ, 1934.
2. В. Юм-Розери, Электроны и металлы, Metallurgizdat, 1949.
3. Ф. Зейтц, Физика металлов, Гостехиздат, 1947.
4. Ф. Зейтц, Современная теория твердого тела, Гостехиздат, 1949.
5. Р. Пайерлс, Электронная теория металлов, ИЛ, 1947.
6. Р. Пайерлс, Квантовая теория твердых тел, ИЛ, 1956.
7. Г. Бете и А. Зоммерфельд, Электронная теория металлов, ОНТИ, 1938.
8. А. Вильсон, Квантовая теория металлов, Гостехиздат, 1941.
9. С. В. Вонсовский, Вопросы современной квантовой теории электронных проводников, УФН 48, 289—388 (1952).
10. Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, Гостехиздат, 1957.

¹⁾ Силы связи в неметаллических и металлических кристаллах, особенно в случае, если это кристалл не чистого элемента, а сплава или соединения, имеют, как правило, сложный характер и представляют собой «смесь» различных «элементарных» типов связей. (*Прим. ред.*)

ЧАСТЬ III

МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ ТЕЛ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ К МЕТАЛЛАМ

ГЛАВА XI

ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ИХ, ЗАВИСЯЩАЯ ОТ АТОМНЫХ КОЛЕБАНИЙ

Мы вернемся теперь к ряду вопросов, связанных с тепловым движением атомов. Выше мы рассмотрели только один из них, а именно, вопрос о теплоемкости металлов. Ниже мы рассмотрим вопрос о тепловом расширении и теплопроводности (точнее, той части последней, которая зависит от теплового движения атомов, а не от коллективизированных электронов).

Поскольку мы при этом будем иметь в виду простейшие, т. е. одноатомные, тела, а не тела со сложными молекулами, дальнейшее изложение будет относиться в основном к телам металлическим.

§ 1. Тепловое расширение как следствие асимметрии междуатомных сил

Начнем с вопроса о тепловом расширении металлов. Следует заметить, что в этом отношении они практически ничем не отличаются от неметаллических твердых тел.

Прежде всего, необходимо уяснить себе следующее обстоятельство: если бы силы, удерживающие атом в состоянии равновесия, были прямо пропорциональны смещению его из этого положения, то тепловое расширение отсутствовало бы, т. е. размеры металла не зависели бы от температуры. Это обстоятельство легко понять из следующего элементарного соображения.

Рассмотрим два атома, находящихся на таком расстоянии друг от друга, при котором сила притяжения и сила отталки-

вания уравнивают друг друга; представим себе при этом, что левый атом закреплен, а правый — свободен. Если вывести правый атом из положения равновесия, он будет колебаться. Если, далее, считать, что сила, которая стремится вернуть его в равновесное положение, прямо пропорциональна смещению, то среднее положение атома не будет зависеть от амплитуды его колебаний. Если, наконец, эти колебания рассматривать как результат нагревания двухатомной модели твердого тела, то окажется, что средние размеры этого тела с изменением температуры не будут меняться.

Такая же картина получается, если вместо двух атомов взять цепочку, состоящую из сколь угодно большого числа атомов.

В чем же заключается причина теплового расширения реальных твердых тел? Она заключается в том, что сила,

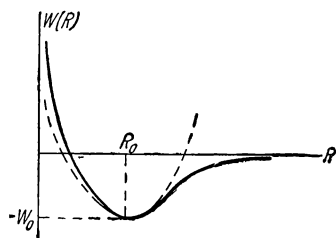


Рис. 43.

возвращающая атом в нормальное положение, является не линейной, а более сложной функцией расстояния, и притом функцией *асимметричной*. Это обстоятельство было рассмотрено нами в самом начале этой книги, мы должны теперь учесть его для объяснения рассматриваемых явлений.

Напомним ход кривой потенциальной энергии одного атома

по отношению к другому, в зависимости от расстояния между ними. Потенциальная энергия имеет горизонтальную асимптоту справа и вертикальную — слева, представляя собой резко несимметричную кривую (рис. 43). Равновесное положение соответствует минимуму потенциальной энергии и характеризуется расстоянием R_0 . Сила, с которой атомы действуют друг на друга, является отталкивательной, когда их расстояние меньше R_0 , и притягательной, когда оно больше.

До тех пор пока отклонение подвижного атома от положения равновесия является малым, силу, которая на него действует, можно считать прямо пропорциональной смещению из этого положения; однако при более значительных смещениях это предположение совершенно не оправдано.

Линейной зависимости силы от смещения $F = -f\xi$ соответствует параболический ход кривой для потенциальной

энергии:

$$\Delta w = W(R) - W_0 = \frac{1}{2} f \xi^2, \quad (1)$$

где $\xi = R - R_0$ (см. рис. 43, пунктирная кривая).

На самом же деле сила отталкивания между атомами при их сближении возрастает быстрее, нежели сила притяжения при их удалении друг от друга. Отталкивательная сила оказывается больше, чем сила притяжения при одинаковых численных значениях $(R - R_0)$, т. е., другими словами, сила отталкивания возрастает при сближении атомов быстрее, чем сила притяжения при их удалении.

Эквивалентный результат получается при рассмотрении колебаний, совершаемых подвижным атомом при заданной полной энергии (т. е. сумме потенциальной и кинетической энергий). Когда атом проходит через равновесное положение, его полная энергия W превращается целиком в кинетическую. Для того чтобы определить расстояние, на которое он сможет удалиться

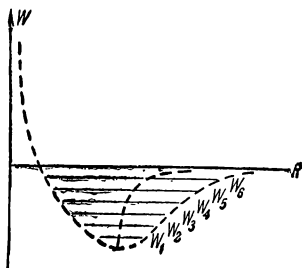


Рис. 44.

от этого положения в сторону сближения или в сторону удаления, нужно провести горизонтальную линию, которая представляет полную величину энергии частицы. Эта энергия, являясь при $R = R_0$ чисто кинетической, по мере удаления от положения равновесия переходит в потенциальную; при смещении направо и налево мы получим максимальное значение потенциальной энергии в точке пересечения кривой потенциальной энергии с прямой, изображающей полную энергию (см. рис. 44). Нетрудно видеть, что смещение вправо будет больше, чем смещение влево. Это асимметрия в характере силы выражается тем резче, чем больше энергия частицы W .

В этом заключается разгадка вопроса о причинах теплового расширения. В самом деле, если определить длину рассматриваемой модели как расстояние центра неподвижного атома до среднего положения подвижного, то по мере повышения температуры, т. е. увеличения энергии колебаний подвижного атома, среднее положение его будет смещаться направо.

Если построить кривую линию, которая проходит через центры прямолинейных отрезков, характеризующих границы, в

которых происходят колебания, то получается картина, изображенная на рис. 44 и соответствующая бесконечному расширению при приближении полной энергии к нулю.

§ 2. Вычисление коэффициента теплового расширения

Предыдущие результаты можно облечь в количественную форму чрезвычайно элементарным образом.

С точностью до членов третьего порядка (ранее опущенных) дополнительная энергия Δw может быть выражена через смещение ξ формулой

$$\Delta w = \frac{1}{2} f \xi^2 - \frac{1}{3} g \xi^3. \quad (2)$$

Здесь g представляет собой положительную величину. Дополнительный кубический член в выражении для энергии смещения дает эффект требуемого характера, так как он соответствует несколько более резкому возрастанию потенциальной энергии при $\xi < 0$, нежели при $\xi > 0$.

Этот дополнительный член имеет весьма простой физический смысл. Разлагая энергию $w(R)$ в ряд Тейлора по степеням разности $R - R_0 = \xi$, имеем:

$$\begin{aligned} w(R) &= w(R_0 + \xi) = \\ &= w_0 + \left(\frac{dw}{dR} \right)_0 \xi + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2w}{dR^2} \right)_0 \xi^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3w}{dR^3} \right)_0 \xi^3. \end{aligned}$$

Сравнивая это выражение с предыдущими и замечая, что $\left(\frac{dw}{dR} \right)_0 = 0$, получаем:

$$\begin{aligned} f &= \left(\frac{d^2w}{dR^2} \right)_0, \\ g &= -\frac{1}{2} \left(\frac{d^3w}{dR^3} \right)_0. \end{aligned}$$

Рассмотрим теперь силу, которую испытывает подвижный атом со стороны неподвижного. Эта сила равна

$$F = -\frac{d\Delta w}{d\xi} = -f\xi + g\xi^2.$$

Второй член в правой части представляет собой дополнительную квадратичную силу, которая приближенным образом учитывает асимметрию. Эта сила положительна, когда ξ поло-

жительно, и направлена в сторону, противоположную основной силе, которая тянет атом обратно, т. е. уменьшает силу притяжения; когда же ξ отрицательно, то она дает дополнительное отталкивание; таким образом, отталкивание возрастает быстрее при сближении атомов, чем притяжение при их удалении.

Среднее значение силы F равно

$$\bar{F} = -f\bar{\xi} + g\bar{\xi}^2. \quad (3)$$

Полагая $\bar{F} = 0$, получаем среднее значение $\bar{\xi}$ при свободных колебаниях подвижного атома:

$$\bar{\xi} = \frac{g}{f}\bar{\xi}^2 > 0.$$

При неучете квадратичной поправки, т. е. при $g = 0$, среднее смещение также обращается в нуль. Но при учете асимметрии это выражение оказывается положительным.

Так как правая часть равенства (3) содержит множитель g , который считается нами величиной первого порядка малости, то, с точностью до величин второго порядка малости, мы можем заменить величину $\bar{\xi}^2$ ее значением в нулевом приближении, т. е. при $g = 0$. В этом случае, как известно, $\frac{1}{2}f\bar{\xi}^2$, т. е. средняя потенциальная энергия тепловых колебаний, равна $\frac{1}{2}kT$, т. е.

$$\bar{\xi}^2 = \frac{kT}{f}. \quad (4)$$

Отсюда следует, что

$$\bar{\xi} = \frac{gkT}{f^2}. \quad (5)$$

Рассмотрим *относительное* расширение, т. е. отношение этого смещения к нормальному расстоянию между атомами. Для этого нужно разделить предыдущее выражение на R_0 .

Мы получаем, таким образом,

$$\frac{\bar{\xi}}{R_0} = \frac{gkT}{R_0 f^2} = \alpha T, \quad (6)$$

где

$$\alpha = \frac{gk}{R_0 f^2}$$

представляет собой не что иное, как коэффициент теплового расширения,

Численная оценка коэффициента расширения может быть получена, исходя из следующих соображений.

Мы имеем:

$$f = \left(\frac{d^2 \Delta w}{dR^2} \right)_{R=R_0} \quad \text{и} \quad g = -\frac{1}{2} \left(\frac{d^3 \Delta w}{dR^3} \right)_{R=R_0}$$

т. е.

$$g = -\frac{1}{2} \left(\frac{df}{dR} \right)_0. \quad (6a)$$

Коэффициент g , характеризующий асимметричность силы, равен, следовательно, по порядку величины $\frac{f}{R_0}$.

Приняв эту оценку, мы сразу же можем оценить величину α , а именно:

$$\alpha \cong \frac{k}{R_0^2 f} \cong \frac{k}{R_0^3 E} = \frac{nk}{nR_0^3 E}.$$

Здесь n представляет собой число атомов в единице объема тела, E — модуль упругости. Так как $nR_0^3 \cong 1$, и nk равно газовой постоянной 10^7 , то $\alpha \cong \frac{10^7}{10^{11}} = 10^{-4}$. Этот результат находится в хорошем согласии с опытными данными, которые показывают, что коэффициенты расширения твердых тел лежат обычно в пределах $10^{-4} — 10^{-5}$.

Нетрудно видеть, что предыдущее рассуждение, приведенное нами для двухатомной модели твердого тела, остается в силе и для цепочки атомов, а также и для трехмерного тела. При этом также подтверждается вытекающее из теории наличие обратного соотношения между коэффициентом расширения и модулем упругости.

§ 3. Квантовая (фононная) теория теплопроводности твердых неметаллических тел

Теория теплопроводности неметаллических твердых тел весьма сложна и не разработана до сих пор удовлетворительным образом.

Если бы силы, связывающие атомы в положениях равновесия по отношению друг к другу, были строго линейными, т. е.

строго пропорциональными относительным смещениям, то не существовало бы теплового расширения тел; вместе с тем неметаллические тела не имели бы вовсе теплового сопротивления. Это означает, что поток тепловой энергии через какое-либо сечение тела мог бы иметь конечную величину при отсутствии градиента температуры.

Когда мы занимались вопросом об электрических свойствах металлов, мы выяснили, что нужно исследовать причины существования не электропроводности, а электрического *сопротивления*. Электропроводность металлов обусловлена наличием коллективизированных электронов, и не будь теплового движения атомов, которое вызывает рассеяние электронных волн, металл был бы абсолютно проводящим. Следовательно, тепловое движение атомов вызывает рассеяние электронов и тем самым создает электрическое сопротивление металлов. Это сопротивление в области комнатных температур прямо пропорционально температуре.

Нечто аналогичное можно сказать и о тепловом сопротивлении неметаллических тел. Тепловое сопротивление этих тел также обусловлено тепловым движением атомов. Если бы тепловое движение зависело только от сил линейного характера, при которых атомы колеблются гармоническим образом, то тепловое сопротивление не могло бы возникнуть. Тепловое движение представлялось бы наложением звуковых волн, распространяющихся во все стороны в пределах данного тела, совершенно не мешая друг другу. А это значит, что теплопроводность тела была бы бесконечно велика.

С этим связано другое обстоятельство. Мы установили, что в состоянии теплового равновесия колебания с частотой ν имеют энергию, в среднем равную

$$\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Каким образом это распределение устанавливается? Каким образом колебания малой частоты, но большой амплитуды, которые можно создать искусственно, заставляя вибрировать тело, превращаются в тепло? Каким образом энергия этих колебаний передается другим колебаниям, более высокой частоты?

Это взаимное превращение различных колебаний, точно так же как переход энергии от колебаний одной длины волны к колебаниям другой длины волны, осуществляется благодаря тому, что в выражении для силы, которая возвращает каждый атом в положение равновесия, имеется наряду с линейным членом квадратичный член gx^2 .

Этот член и обуславливает переход энергии от колебаний одной частоты к колебаниям другой частоты, приводя, в конце концов, к установлению теплового равновесия, а также обуславливая тепловое сопротивление тела.

Совокупность колебаний атомов решетки может быть при математическом описании заменена, как уже указывалось (см. гл. III, § 4), системой движущихся фиктивных «частиц» — фононов.

При отсутствии отступлений от строгой линейности колебаний эти фононы могли бы двигаться в пространстве без всякого взаимодействия друг с другом. Учет неполной гармоничности колебаний, связанной с отступлением сил от линейности, эквивалентен введению взаимодействия между фононами, которое соответствует возможности рассеяния одного фонона другим, вернее, создания одного фонона за счет двух других или расщепления одного фонона на два. В результате фононы приобретают по отношению друг к другу некоторое «эффективное сечение», пропорциональное квадрату коэффициента ангармоничности колебаний g , т. е., следовательно, квадрату коэффициента расширения соответствующего тела. При исследовании рассеяния электронов благодаря тепловым колебаниям атомов было указано, что это рассеяние может быть описано согласно обычной теории, если приписать атомам радиус, равный амплитуде их тепловых колебаний. Точно так же мы можем учесть рассеяние звуковых волн, приписав фононам некий радиус, пропорциональный g .

Если при этом описывать тепловое движение в твердом теле с помощью представления о фононном газе, то длина свободного пробега каждого фонона в этом газе может быть легко вычислена.

Мы можем применить к фиктивному фононному газу элементарную теорию теплопроводности обычных газов, что приводит к правильной оценке зависимости теплового сопротивления от температуры.

В кинетической теории газов показывается, что коэффициент теплопроводности обыкновенного газа выражается формулой ¹⁾

$$\kappa = \frac{1}{3} l v c,$$

где l — средняя длина свободного пробега, v — скорость теплового движения молекул и c — теплоемкость единицы объема.

Этой формулой мы пользовались выше (см. гл. III, § 7) применительно к электронному газу. При применении ее к фоновому газу мы должны подразумевать под v скорость звука в рассматриваемом теле. Теплоемкость единицы объема c при комнатных температурах выражается, согласно закону Дюлонга и Пти (см. гл. III, § 1), формулой

$$c = 3 k n_a,$$

где n_a — число атомов в единице объема, а k — постоянная Больцмана.

Что касается длины свободного пробега фононов, то эта длина, так же как и в случае электронов, может быть представлена как обратное значение коэффициента рассеяния звуковых волн, распространяющихся через рассматриваемое тело благодаря ангармоничности его колебаний (см. формулу (2b) из гл. V, § 1):

$$l = \frac{1}{\mu}, \quad (7)$$

$$\mu = ns = n\pi r^2 \sim n\pi g^2, \quad (7a)$$

так как радиус фонона пропорционален g ; n — число фононов в единице объема.

В случае рассеяния электронных волн в металлах зависимость от температуры является линейной, потому что эффективный радиус атомов можно в этом случае отождествить с амплитудой его тепловых колебаний. В случае фононов — положение иное. Радиус фонона не зависит от амплитуды колебаний, так что сечение s является постоянным, тогда как число фононов в единице объема можно считать пропорциональным температуре. Если помножить это число на среднюю энергию одного из них (которую при $T \gg \theta$ можно практически

¹⁾ См. примечание на стр. 89. (Прим. ред.)

отождествить с kT), то для энергии единицы объема тела получается выражение

$$nh\nu_{\max} = 3n_a kT,$$

из которого следует:

$$n = \frac{3n_a kT}{h\nu_{\max}}$$

и

$$\mu = ns \sim T. \quad (8)$$

Таким образом, величина μ оказывается пропорциональной абсолютной температуре тела.

Так как средняя длина свободного пробега l обратно пропорциональна μ , то мы получаем окончательно:

$$\kappa = \frac{\text{const}}{T}, \quad (9)$$

т. е. коэффициент теплопроводности неметаллических тел обратно пропорционален абсолютной температуре. Обратную величину этого коэффициента можно назвать тепловым сопротивлением и считать последнее прямо пропорциональным температуре (так же как и в случае электрического сопротивления металлов).

§ 4. Фононная и электронная теплопроводность металлов

Этот результат хорошо оправдывается на опыте в случае неметаллических кристаллов, где тепловое сопротивление обусловлено только взаимным рассеянием фононов или рассеянием звуковых волн, образующих тепловое движение, из-за нелинейности соответствующих колебаний. Но и в случае металлов этот результат играет существенную роль, в особенности в области низких температур. Дело в том, что теплопроводность металлов, обусловленная переносом тепла электронами, от температуры в первом приближении не зависит. Это ясно из закона Видемана — Франца (см. гл. IV, § 7). Согласно этому закону отношение теплопроводности к электропроводности пропорционально температуре:

$$\frac{\kappa_{\text{эл}}}{\sigma T} = \text{const.}$$

Но так как электропроводность σ обратно пропорциональна температуре, то из предыдущего соотношения следует, что теплопроводность металла, обусловленная электронами, от температуры не зависит. Полная теплопроводность металла может быть представлена в виде суммы двух частей:

$$\kappa = \kappa_{\text{ф}} + \kappa_{\text{эл}}. \quad (9a)$$

Здесь $\kappa_{\text{ф}}$ — фононная часть и $\kappa_{\text{эл}}$ — электронная часть теплопроводности.

Первая часть обратно пропорциональна температуре, вторая от температуры не зависит. Ясно, что при низкой температуре теплопроводность металлического тела должна обуславливаться передачей тепла звуковыми волнами, а не электронами. Эти соображения также подтверждаются в общих чертах на опыте.

Следует, впрочем, иметь в виду, что при очень низких температурах (много меньших θ) предыдущие формулы утрачивают силу. Так, например, теплоемкость пропорциональна в этом случае T^3 , так же как и число фоонов (поскольку их энергия пропорциональна T^4 , а энергия наиболее часто встречающихся фоонов, соответствующих максимуму интенсивности в акустическом спектре, пропорциональна T , так же как в случае закона Вина, относящегося к свету). Отсюда следует, что

$$\kappa_{\text{ф}} \sim l c \sim \frac{1}{\mu} c \sim \frac{1}{T^3} \quad T^3 = \text{const},$$

т. е. та часть теплопроводности, которая связана с рассеянием звуковых волн, от температуры не зависит.

Что же касается другой части, обусловленной переносом тепла электронами, то она возрастает с понижением температуры примерно обратно пропорционально теплоемкости, т. е. приблизительно по закону $\kappa_{\text{эл}} \sim \frac{1}{T^3}$, и, следовательно, начинает вновь преобладать над $\kappa_{\text{ф}}$.

В заключение следует указать еще на то обстоятельство, что электрическое сопротивление металлов можно трактовать как результат столкновений электронов с фононами. В самом деле, рассеяние электронов тепловыми колебаниями при замене последних фононами следует, очевидно, интерпретировать как рассеяние электронов фононами. При этом средняя длина

свободного пробега электронов должна быть тем меньше, чем плотнее фононный газ, т. е. (при комнатных температурах)

$$l = \frac{1}{n_{\Phi} s_{\text{эфф}}} \sim \frac{1}{T}.$$

Эффективное сечение $s_{\text{эфф}}$ можно считать постоянным, так что средняя длина свободного пробега электрона оказывается обратно пропорциональной числу фононов в единице объема, т. е. обратно пропорциональной абсолютной температуре. Таким образом, это рассуждение приводит нас к прежнему результату (см. § 2 гл. V).

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, Статистическая физика, Изд. АН СССР, 1948.
 2. Л. Э. Гуревич, Основы физической кинетики, Гостехиздат, 1940.
 3. М. Борн и Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, 1958.
-

ГЛАВА XII

ТЕПЛОВОЕ ДВИЖЕНИЕ В РЕАЛЬНЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Перейдем к вопросу о тех нарушениях правильности структуры кристаллов, которые намечаются еще ниже температуры плавления и которые являются подготовкой к процессу плавления. При этом имеются в виду процессы, отличные от флуктуаций плотности, которые связаны с временным сближением или удалением атомов друг от друга, без изменения их средних положений. Нарушения правильности, о которых идет речь, связаны именно с изменением *средних* положений атомов. Сюда можно было бы отнести тепловое расширение, но оно изменяет только масштаб, не меняя относительного расположения атомов.

Существуют, однако, еще другие процессы, в которых меняется не только масштаб, но и характер расположения атомов. Эти процессы связаны с той *подвижностью* атомов твердого тела, которая обнаруживается в явлениях взаимной диффузии при контакте между двумя твердыми телами различной природы. Ясно, что атомы золота не могли бы проникать в среду атомов меди (и обратно), если бы тепловое движение их ограничивалось только малыми колебаниями около *неизменных* средних положений, т. е. если бы окружение каждого атома оставалось неизменным.

Еще более простым представляется процесс *испарения* твердых тел. Мы знаем, что твердые тела, и, в частности, твердые металлы, так же как и жидкие, могут испаряться, что над поверхностью твердого металла существует пар с некоторой — очень малой — упругостью. Если этот пар откачивать, то на место удалившихся атомов с *поверхности* металлического тела будут срываться новые,

Отсюда видно, что та картина теплового движения атомов в твердом теле, которая излагалась выше, является неточной, т. е. что тепловое движение атомов не может быть полностью сведено к малым колебаниям их около некоторых средних положений.

Учет асимметричности кривой потенциальной энергии, поскольку он сводится к постепенному раздвиганию средних положений атомов, т. е. тепловому расширению тела, является также недостаточным.

§ 1. Перемещение атомов в твердых телах

Для того чтобы описать явление испарения металлов, нужно допустить, что некоторые атомы, образующие поверхностный слой металла, могут приобретать кинетическую энергию, достаточную для того, чтобы совершенно оторваться от своих соседей. Это обстоятельство является в достаточной мере тривиальным;

однако мы склонны забывать о нем, когда рассматриваем тепловое движение атомов *внутри* твердого тела.

Между тем ясно, что принципиального отличия между характером теплового движения атомов на поверхности тела и внутри него не существует. Если, следовательно, возможен отрыв атомов металла (или вообще твердого тела) от его

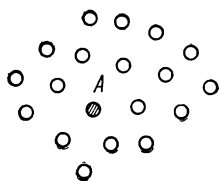


Рис. 45.

поверхности, то мыслим также срыв их из положений равновесия и в том случае, когда они находятся *внутри* тела. При этом не обязательно, чтобы они вылетали наружу. Покинув положение равновесия, с которым они были связаны ранее, т. е. вырвавшись из «окружения», образованного их прежними соседями, они могут попасть в новое окружение, оставаясь по-прежнему внутри металла.

Примем во внимание какой-либо определенный атом твердого тела. Положение его равновесия определяется положениями равновесия его соседей, и при данном расположении их его собственное равновесное положение характеризуется некоторой точкой *А* (рис. 45).

Тепловое движение рассматриваемого атома сводится в основном к колебаниям малой амплитуды, которые он совершает около этого среднего положения. Однако кинетическая энергия

его благодаря взаимодействию с соседними атомами не остается постоянной; согласно закону Максвелла, который одинаково приложим как к твердым телам, так и к газам, относительное число атомов, имеющих определенную кинетическую энергию $\frac{1}{2}mv^2$, пропорционально выражению

$$e^{-\frac{1/2mv^2}{kT}}$$

Даже в том случае, когда *средняя* кинетическая энергия атомов мала, в теле всегда найдется некоторое число атомов, кинетическая энергия которых сколь угодно велика. Иными словами, каждый атом тела рано или поздно приобретает энергию, которая в любое число раз больше его средней энергии. Что должно произойти с этим атомом в тот короткий промежуток времени, когда он обладает этой аномально большой энергией? Он может, очевидно, удалиться из своего положения равновесия не на малое расстояние, а на большое расстояние. Более того, он может прорваться через потенциальный барьер, который образуют соседние атомы, и оказаться в новом «окружении», характеризуемом частично новыми соседями. На этом пути он растеряет свою избыточную кинетическую энергию и длительное время будет оставаться локализованным, совершая малые колебания около нового положения равновесия. Однако через некоторое время он снова наберет энергию, достаточную для того, чтобы вырваться из нового окружения и перейти в соседнее. Таким образом, шаг за шагом, он будет странствовать по всему объему тела.

Мы можем, следовательно, сказать, что каждый атом через некоторые, не обязательно равные, промежутки времени меняет свое окружение; он как бы «испаряется» из того узла, где находился ранее, в какую-то соседнюю полость.

Этот процесс должен особенно просто выглядеть в случае жидкости, где нормальные положения атомов не образуют правильной пространственной решетки; атомы расположены в этом случае, как камни на булыжной мостовой, с той разницей, что между ними имеются относительно широкие промежутки.

К вопросу о тепловом движении в жидкостях мы вернемся позже. В случае же кристаллических твердых тел положение оказывается несколько более сложным. Мы должны считаться с тем, что в нормальных условиях, при низкой температуре, атомы образуют в основном правильную кристаллическую

решетку и что «внутреннее испарение», которое связано с изменением их окружения, может сопровождаться нарушением правильности в их расположении.

Не все поверхностные атомы тела испаряются сразу, а только те, которые случайно в рассматриваемый момент имеют избыточную энергию, достаточную, чтобы оторваться от соседей. Это объясняется тем, что энергия распределена между атомами неравномерно, что она меняется от одного атома к другому (или от одного момента времени к другому) по закону Максвелла. В этом заключается характерная черта теплового

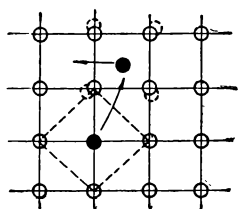


Рис. 46.

движения во всех системах. Благодаря взаимодействию друг с другом различные атомы непрерывно обмениваются своей кинетической энергией, то отдавая ее соседям, то получая ее от них.

При этом число атомов, которые приобретают большой избыток энергии, относительно очень мало. Испаряются только те частицы, которые имеют достаточно большую кинетическую энергию, причем они теряют ее в процессе

испарения. Поэтому температура пара остается такой же, как и температура твердого тела.

То же самое происходит и в случае «внутреннего испарения» атомов, т. е. при переходе их из одного окружения в соседнее.

Что же представляет собой то новое положение, в которое может перейти атом при внутреннем испарении? Пользуясь двумерным изображением, мы можем представить кристаллическое тело в виде простой квадратной сетки атомов (рис. 46), в которой каждый атом окружен четырьмя соседями (в пространственном случае этому соответствует кубическая решетка). Предположим, что какой-нибудь атом, набравший случайно избыточную кинетическую энергию, вырывается из клетки, образованной его соседями, как бы раздвигая «прутья» этой клетки, и вылетает из исходного положения равновесия в какую-то внутреннюю полость. Имеются ли подобные полости внутри кристалла? С макроскопической точки зрения таких полостей в твердом теле не существует; однако с атомной точки зрения существование их представляется совершенно естественным. Атомы не занимают всего объема тела; между

ними остаются еще свободные промежутки, благодаря которым они оказываются способными совершать колебания. Атом может даже совсем оторваться от узла кристаллической решетки и застрять в одной из ее *пор* или «междоузлий». Совокупность всех этих междоузлий и образует внутреннюю полость кристалла. В ряде сплавов мы имеем дело с внедрением посторонних атомов малых размеров в поры между атомами основного вещества. Такое же внедрение возможно в принципе и для атомов последнего. Конечно, если такой атом внедряется в одно из междоузлий, то он должен несколько раздвинуть своих новых соседей и тем самым нарушить правильность их расположения. Узлы решетки вблизи такого «дислоцированного» атома окажутся смещенными; однако на небольшом расстоянии от этого места восстанавливается правильная структура.

Мы видим, таким образом, что в результате внутреннего испарения один из узлов, именно тот, где ранее находился рассматриваемый атом, окажется вакантным, зато одно из междоузлий окажется занятым.

Не следует придавать понятиям «узел» и «междоузлие» абсолютного значения; надо помнить, что узлы и междоузлия определяются *самими атомами*. При правильном расположении всех окружающих атомов и центральный атом должен быть правильно расположен; при неправильном расположении атомов центральный атом также должен быть сдвинут из правильного положения.

Таким образом, первый этап внутреннего испарения заключается в том, что атом покидает свой узел, выходит из нормального окружения и переходит в ближайшее междоузлие. Растеряв по дороге большую часть своей избыточной энергии, рассматриваемый атом закрепляется в новом положении, сохраняя при этом нормальную кинетическую энергию. Однако такой процесс может многократно повторяться с тем же самым атомом. А именно, он может перейти из своего неправильного положения (междоузлия) в другое соседнее неправильное положение (междоузлие), например направо, вверх, вниз, налево (или, кроме того, в случае трехмерной решетки — вперед или назад). Это будет, по существу, такой же акт перехода из одного окружения в новое окружение, как и первый акт этого рода, с той лишь разницей, что при первом акте атом перешел из узла в междоузлие, тогда как при следующих перехо-

дах — из первого междоузлия во второе или из второго в третье и т. д., так что существенных изменений в его положении не происходит. Переходя, таким образом, из одного междоузлия в соседнее, дислоцированный атом может странствовать по



Рис. 47.

всему внутреннему пространству кристалла. Заметим, что *элементарные перемещения* дислоцированного атома — из одного междоузлия в соседнее — можно рассматривать как последовательность

двух более элементарных актов — испарения и конденсации. Удалению атома из исходного междоузлия соответствует испарение, закреплению же в соседнем междоузлии — конденсация. Испарение соответствует переходу из минимума в максимум потенциальной энергии; переход из этого максимума снова в минимум представляет собой аналог конденсации (рис. 47).

§ 2. Тепловая диссоциация кристаллической решетки при высоких температурах

В результате теплового движения кристаллическая решетка твердого тела должна, хотя бы в некоторой степени, разрушаться, или, как говорят, «диссоциировать», в том смысле, что некоторые узлы обнажаются, оставаясь вакантными, а некоторые междоузлия заполняются сорвавшимися атомами, которые странствуют по этим междоузлиям. Легко убедиться, что не только такой «дислоцированный» атом может путешествовать по междоузлиям, но и то вакантное место, которое он оставляет в решетке, также должно обладать подвижностью. Это видно из следующих элементарных соображений: справа и слева, сверху и снизу, спереди и сзади от вакантного узла имеются другие узлы, которые заняты атомами. Эти узлы соответствуют некоему минимуму их потенциальной энергии. Потенциальная энергия данного атома в направлении, скажем, горизонтальной оси имеет вид, изображенный на рис. 48, причем ямки соответствуют узлам (из которых один является вакантным), а горб между ними — междоузлию. Этот горб представляет собой тот потенциальный барьер, который препятствует переходу атома из одного узла в другой (вакантный).

Подобный переход можно также описывать как последовательность двух элементарных актов: испарения и конденсации. При этом испарению соответствует первая половина перемещения (до вершины потенциального барьера), а конденсации — вторая. Это испарение также требует затраты некоторой энергии, которая полностью возвращается, когда атом переходит в новый узел, бывший ранее вакантным.

Что же произойдет, если один из атомов перейдет из своего узла в соседний, вакантный, узел? При этом свободная вакансия переходит из исходного положения в соседнее, в котором раньше находился этот атом. Затем эта вакансия может быть снова замещена одним из окружающих ее атомов и т. д.

Таким образом, свободный узел — или, попросту, «дырка» — должен также странствовать по всему объему кристалла, причем перемещение его имеет эстафетный

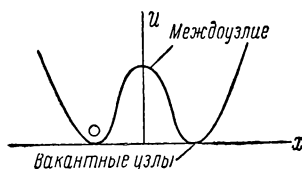


Рис. 48.

характер. Отдельные элементарные перемещения осуществляются разными атомами, в то время как в случае дислоцированного состояния перемещение осуществляется одним и тем же атомом.

Если мы вспомним, что рассматриваемые явления могут происходить одновременно в разных местах кристалла, то придем к представлению о реальном кристалле, которое существенно отличается от представления об идеальном кристалле.

В идеальном кристалле, атомы которого могут совершать только малые колебания около неизменных правильно расположенных положений равновесия, нарушения порядка отсутствуют. В реальном кристалле порядок нарушается дислоцированными атомами и подвижными дырками. Реальный кристалл представляет собой как бы двойной раствор, в котором наряду с основными компонентами, находящимися в узлах, имеются два типа растворенных частиц — дислоцированные атомы и дырки. Дислоцированные атомы расположены так же, как располагаются посторонние атомы в случае внедрения их в междоузлия. Что же касается дырок, то они занимают место реальных атомов, т. е. располагаются, подобно чужеродным атомам, по принципу замещения.

Так как эти нарушения правильности обусловлены тепловым движением, то количество их, т. е. число дислоцированных атомов или дырок, должно быть тем больше, чем выше температура. При низкой температуре относительное число тех и других ничтожно мало, но при повышении температуры оно должно становиться все более и более значительным. Концентрация обеих «примесей», т. е. дырок и дислоцированных атомов, должна возрастать с повышением температуры, достигая максимума около температуры плавления. Впрочем, даже вблизи температуры плавления число дырок или дислоцированных атомов в кристалле составляет не более одного процента.

Однако наличие «внутреннего простора», образуемого дырками, оказывается весьма существенным для целого ряда явлений, в частности, например, для скорости *перемешивания* атомов твердого тела. Согласно обычному (идеализированному) представлению о строении кристаллов каждый атом имеет в кристалле свое определенное место. Если кристалл состоит из нескольких изотопов, то, с этой точки зрения, каждый из изотопных атомов должен быть раз навсегда связан с одним и тем же местом. На самом деле изотопные атомы всегда *полностью перемешаны* внутри кристалла. Каким же образом они могут перемешиваться? Именно, благодаря описанному выше движению, характеризующемуся прорывом исходного окружения и переходом в новое окружение.

Не обязательно, чтобы число свободных вакансий, т. е. число подвижных дырок, в точности равнялось числу дислоцированных атомов, как это вытекает из рассмотренного выше механизма их образования. Если решетка кристалла очень компактна, то можно поставить под сомнение существование дислоцированных атомов в сколько-нибудь заметном количестве по сравнению с числом дырок.

Каким образом мы можем представить себе расстройство баланса между числом дислоцированных атомов и числом дырок?

Изложенный выше механизм возникновения дырок в кристалле вовсе не является единственно возможным. Нетрудно указать механизм, который приводит к образованию дырок без одновременного образования дислоцированных атомов или, наоборот, дислоцированных атомов без дырок,

§ 3. Независимое образование дырок и дислоцированных атомов

Мы говорили выше, что некоторые атомы, образующие поверхностный слой тела, набрав случайно достаточно большую кинетическую энергию, могут оторваться от соседей и испариться. Однако нетрудно понять, что если избыточная энергия недостаточна для испарения, то возможно «неполное» испарение, при котором атом, вырвавшись из своего окружения (он имеет соседей справа, слева, спереди сзади и снизу), может перейти в новое положение, еще «более поверхностное» (рис. 49); при этом он будет иметь только одного соседа вместо пяти, но от этого соседа он не оторвется. Вероятность такого перехода больше, чем вероятность полного отрыва. Если энергия связи с одним соседом равняется u_1 , то энергия связи с пятью соседями равняется $5u_1$. Для того чтобы данный атом оторвался от всех них, требуется кинетическая энергия $5u_1$, а для того чтобы он перешел на наружную поверхность, сохранив связь с одним соседом, ему достаточно энергии $4u_1$.

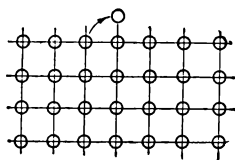


Рис. 49.

Поэтому чаще, чем акты обычного (полного) испарения, на поверхности кристалла будут происходить акты освобождения одного из наружных узлов без отрыва соответствующего атома от поверхности кристалла. При этом на исходном месте образуется дырка. Правда, не такая дырка, какие рассматривались выше, потому что она окружена атомами не со всех сторон, а только слева, справа, сзади, спереди и снизу. Однако после образования такой не вполне оформленной дырки глубже лежащий атом может занять ее место. Другими словами, дырка, наметившаяся на поверхности, может перейти глубже и здесь примет характер вполне оформленной дырки, окруженной атомами со всех сторон. Далее она может продолжать свое странствование по всему объему тела. Таким образом, дырка может возникнуть и проникнуть внутрь кристалла без одновременного внедрения одного из атомов в междоузлие, а путем перехода одного из атомов, занимавших равное поверхностное положение, в еще более поверхностное положение. Можно себе представить, что из первоначально компактного кристалла выле-

зает на поверхность большое количество атомов, находившихся ранее внутри; образовавшийся кристалл является не вполне компактным, а более или менее рыхлым, так как вместо каждого из вышедших на поверхность атомов внутри него остается дырка. В том случае, когда внедрение атома в междоузлие является очень невыгодным (например в компактных структурах), дырки образуются преимущественно таким механизмом. Этот механизм можно рассматривать как растворение в кристалле окружающей пустоты. Дырки представляют собой как бы пузырьки, которые проникают внутрь кристалла через его поверхность.

Аналогичным образом можно представить себе и возникновение дислоцированных атомов. Для этого нужно предположить, что один из поверхностных атомов выскакивает из своего узла в одно из соседних междоузлий. При этом не образуется настоящей дырки, она лишь намечается на поверхности тела. В дальнейшем дислоцированный атом может переходить в глубже лежащие междоузлия, без возникновения дырок внутри кристалла. Таким образом, эти процессы принципиально не зависят друг от друга, и вполне возможно, что в реальном кристалле при высокой температуре дырки и дислоцированные атомы существуют в неравных количествах.

Что же происходит с теми дырками и дислоцированными атомами, которые возникают в недрах кристалла? При таких условиях они должны были бы существовать в одинаковых количествах. Почему же количество их оказывается различным? Это объясняется удалением избыточных «частиц» (т. е. дырок или дислоцированных атомов) через поверхность кристалла наружу; при этом дислоцированный атом движется по междоузлиям, пока он не выйдет на поверхность, а дырка движется по узлам, пока она не окажется на поверхности кристалла.

В случае отсутствия дислоцированных атомов при повышении температуры дырки постепенно внедряются в кристалл через его поверхность; наоборот, при понижении температуры лишние дырки должны уходить изнутри на наружную поверхность. Впрочем, последнее не является необходимым. Можно себе представить, что две дырки, подходя друг к другу, сливаются в одну дырку двойных размеров, к которой затем присоединяется третья дырка и т. д. В результате подобной «коагуляции дырок» при охлаждении возможно возникновение в кристалле небольших внутренних полостей. Это явление может играть существенную роль при образовании в затвер-

девающих металлах полостей, заполненных газом (например, флюкенов).

Образование дырок в кристалле без дислоцированных атомов связано с увеличением его потенциальной энергии. Если внутри кристалла образовалась дырка, то какой-то атом, который начал эстафету, перешел на его поверхность. Если этот атом поместить в дырку, то он имел бы шесть соседей; на поверхности же он имеет только одного соседа. Значит, энергия атома увеличилась при перемещении на поверхность на величину $5u_1$ (где u_1 — энергия связи двух соседей; предполагается, что кристалл имеет простую кубическую решетку). Эта энергия необходима для образования первой дырки, причем соответствующий атом является пионером в процессе образования нового поверхностного слоя. В дальнейшем положение меняется потому, что на поверхность выходят новые атомы, которые заполняют первый слой и начинают новый поверхностный слой. Если под теплотой испарения подразумевать среднюю энергию, необходимую для перехода атома с поверхности кристалла наружу, то, как нетрудно видеть, энергия образования дырки примерно равна теплоте испарения, т. е.

$$u = 3u_1.$$

Отсюда следует, что число дырок внутри кристалла должно примерно равняться числу атомов в равном объеме газообразной фазы кристалла.

Обозначим число дырок через N' , а общее число атомов — через N . Согласно принципу Больцмана

$$N' = Ne^{-\frac{u}{kT}}$$

Число дырок по отношению к числу занятых узлов равно

$$\frac{N'}{N} = e^{-\frac{u}{kT}}$$

Энергия испарения кадмия равна 23 000 калорий, величина kT при комнатной температуре (300°K) составляет 600 калорий. Значит, в этом случае

$$\frac{N'}{N} = e^{-40} \approx 10^{-18}.$$

В кубическом сантиметре металлического кадмия содержится 10^{22} атомов; следовательно, число дырок в 1 см^3 при комнатной температуре

$$N' = 10^{-18} \cdot 10^{22} = 10^4.$$

При температуре не в 300°K , а 600°K kT будет равно 1200 калорий

$$\frac{N'}{N} = 10^{-9} \text{ и } N' = 10^{-13}.$$

Около температуры плавления число дырок может достигать примерно одного процента по отношению к числу атомов. Наличие в кристалле дырок обеспечивает его атомам подвижность, возможность перемещаться по всему его объему; при низких температурах эта подвижность мала, а при высоких становится значительной¹⁾.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, Теория твердых и жидких тел, ОНТИ, 1934.
2. Я. И. Френкель, Статистическая физика, Изд. АН СССР, 1948.
3. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, 1945.
4. М. Борн и Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, 1958.

¹⁾ Существование дырок в реальном кристалле вытекает из общих термодинамических соображений, так как их возникновение с повышением температуры диктуется энтропийным членом в свободной энергии кристалла. (*Прим. ред.*)

ГЛАВА XIII

ДИФФУЗИЯ АТОМОВ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

§ 1. Время «оседлой» жизни дислоцированного атома и дырки

Теперь рассмотрим вопрос о том, каким образом дырки передвигаются, вернее, с какой скоростью они передвигаются и как эта скорость зависит от температуры.

Для того чтобы решить этот вопрос, нужно выяснить, каков средний промежуток времени, в течение которого дырка остается на одном и том же месте.

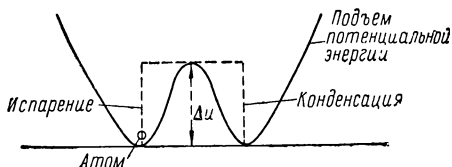


Рис. 50.

Вернемся к рис. 48, изображающему потенциальную энергию атома, находящегося вблизи дырки (см. также рис. 50).

Эта энергия имеет два минимума, один из которых занимает рассматриваемый атом в начале, а другой в конце процесса; оба минимума отделены друг от друга максимумом — потенциальным барьером с высотой Δu . Перемещение атома осуществляется путем перехода его из одного минимума потенциальной энергии в соседний. Дальше атом перейти не может, потому что здесь находятся другие атомы, которые преграждают ему дорогу (рис. 51).

Рассмотрим среднее время, в течение которого атом, находящийся слева от дырки, остается на старом месте, прежде чем перейти на ее место (причем дырка переходит на место этого атома). Это время обозначим через τ . Оно, очевидно, тем короче, чем выше температура. Данный атом случайно набирает от своих соседей избыточную кинетическую энергию,

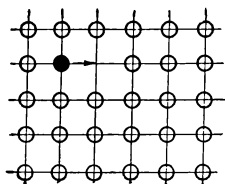


Рис. 51.

которая позволяет ему перебраться через барьер между минимумом потенциальной энергии и максимумом, после чего избыточную энергию он отдает своим новым соседям.

Первый этап этого перехода аналогичен испарению, причем скрытая теплота испарения равна высоте барьера, т. е. Δu .

Относительное число атомов, которые при одинаковых условиях испаряются в единицу времени (или вероятность испарения одного

атома) пропорционально функции $e^{-\frac{\Delta u}{kT}}$

Эта величина должна быть пропорциональна обратному значению времени жизни атома в исходном положении τ .

Таким образом,

$$\frac{1}{\tau} = \text{const} \cdot e^{-\frac{\Delta u}{kT}},$$

или

$$\tau = A \cdot e^{\frac{\Delta u}{kT}}$$

Что касается коэффициента пропорциональности A , то ясно, что он должен иметь размерность времени. Оценить порядок величины этого времени можно без особых затруднений, применяя предыдущую формулу к случаю $\Delta u = 0$. В этом случае время τ должно быть такого порядка величины, чтобы, двигаясь со своей средней тепловой скоростью v_x в данном направлении (x), атом прошел бы за это время расстояние от центра ямки до ее вершины, т. е. половину расстояния между двумя соседними атомами δ .

Таким образом,

$$A = \frac{\delta}{v_x},$$

где

$$\frac{1}{2} m v_x^2 = \frac{1}{2} kT,$$

т. е.

$$v_x = \sqrt{\frac{kT}{m}}.$$

При комнатной температуре средняя скорость теплового движения v имеет порядок сотен метров в секунду как в конденсированном, так и в газообразном состояниях (если отвлечься от очень низких температур, при которых сказываются квантовые эффекты).

Полагая $v_x = 5 \cdot 10^4$ см/сек и $\delta \approx 10^{-8}$ см, получаем:

$$A = \frac{10^{-8}}{5 \cdot 10^4} = 2 \cdot 10^{-13} \text{ сек.}$$

Несколько более строгое рассуждение приводит к результату, который количественно мало отличается от предыдущего. Оказывается, что время A имеет порядок периода τ_0 собственных колебаний атома, когда он находится вблизи дна ямки. Этот период собственных колебаний имеет, как мы уже знаем, порядок 10^{-13} сек. Он соответствует максимальной частоте колебаний в акустическом спектре твердого тела. Таким образом, более строгая теория приводит практически к тому же численному результату, как и менее строгая, причем согласно менее строгой теории постоянная A оказывается обратно пропорциональной корню от абсолютной температуры; согласно же более строгой теории она от температуры не зависит.

Однако различие это несущественно, так как зависимость времени τ от температуры определяется в основном экспоненциальным множителем $e^{\frac{\Delta u}{kT}}$. Поэтому для определения длительности оседлой жизни дырки или одного из окружающих дырку атомов можно воспользоваться следующей формулой:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta u}{kT}} \quad (1)$$

Ввиду важности этой формулы мы приведем еще один (неточный) вывод ее. Известно, что вероятность нахождения частицы в какой-либо точке пропорциональна при данной

температуре выражению $e^{-\frac{u(x)}{kT}}$, где $u(x)$ — потенциальная энергия частицы в этой точке. Отношение вероятностей нахождения частицы в двух разных точках с потенциальными энергиями u_1 и u_2 определяется поэтому следующей формулой:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{e^{-\frac{u_1}{kT}}}{e^{-\frac{u_2}{kT}}} = e^{-\frac{u_1 - u_2}{kT}}$$

Что собой представляет вероятность нахождения атома в том или ином состоянии? Простейшей физической мерой вероятности какого-либо состояния является *длительность* этого состояния, т. е. промежуток времени, в течение которого интересующая нас частица находится в нем. Поэтому отношение вероятностей $\frac{p_1}{p_2}$ можно отождествить с отношением $\frac{t_1}{t_2}$ времен, в течение

которых атом находится в областях с потенциальной энергией u_1 и u_2 .

Применим эту формулу к нашему случаю, заменив фактический ход кривой потенциальной энергии данного атома (рис. 50) схематической кривой прямоугольного вида, т. е. составленной из горизонтальных линий $u = u_1$ и $u = u_2$ и соединяющих их вертикалей (рис. 52).

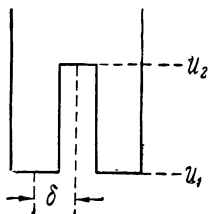


Рис. 52.

Область $u = u_1 < u_2$ соответствует дну ямки, а область $u = u_2$ — вершине барьера.

Расстояние между центром ямки и центром барьера мы обозначим через δ_1 . Будем считать, что длина ямки и длина барьера одинаковы и равны δ_1 .

Тогда отношение вероятностей, приведенное выше, можно переписать так:

$$\frac{t_1}{t_2} = e^{-\frac{u_1 - u_2}{kT}}$$

Разность $u_2 - u_1$ представляет собой высоту потенциального барьера, которая раньше была обозначена через Δu .

Что представляет собой время t_2 ? Это — время пребывания частицы на вершине барьера. Его можно определить как отношение длины барьера к средней скорости теплового

движения ¹⁾):

$$t_2 = \frac{\delta_1}{v_x}, \quad \text{где } v_x = \sqrt{\frac{kT}{m}},$$

т. е. мы получаем для t_2 то же самое выражение, которое вывели прежде для коэффициента A .

Теперь мы можем найти время t_1 , которое частица проводит в исходной дырке. А именно, из равенства

$$\frac{t_1}{t_2} = e^{-\frac{u_1 - u_2}{kT}}$$

вытекает, что

$$t_1 = t_2 e^{\frac{\Delta u}{kT}}$$

Время t_1 практически тождественно, ввиду относительной малости t_2 , с введенным нами выше временем τ .

Попробуем составить себе представление о порядке величины τ . Для этого нужно знать величину «энергии активации» для перемещения дырки (или атома) Δu . Определить ее теоретически до сих пор не удалось, но ее можно получить из опыта, сопоставляя теоретическую формулу с опытными данными.

Энергия активации меньше, чем энергия образования дырки, которая равна энергии испарения, так что мы получим завышенное значение для τ , если отождествим Δu с энергией испарения.

Имея в виду кристалл кадмия, положим $\Delta u = 23\,000$ калорий (в действительности Δu меньше).

При комнатной температуре kT равно 600 калорий. Значит,

$$\frac{\Delta u}{kT} = 40; \quad e^{\frac{\Delta u}{kT}} = e^{40} \approx 10^{18},$$

$$\tau = 10^{-13} \cdot 10^{18} = 10^5 \text{ сек (или сутки)}.$$

Аналогичным образом при $T = 600^\circ \text{K}$ ($\approx 300^\circ \text{C}$) получаем:

$$\tau = 10^{-13} \cdot 10^9 = 10^{-4} \text{ сек}.$$

¹⁾ Напомним, что максвелловское распределение скоростей не зависит от координат частицы, т. е. средняя величина тепловой скорости последней оказывается одинаковой в любых точках со сколь угодно различными потенциальными энергиями.

При повышении температуры от комнатной до 300°C время оседлой жизни дырки сокращается, как мы только что видели, с суток до $0,0004 \text{ сек.}$

§ 2. Средняя скорость перемещения дырок и атомов в решетке кристалла, различные механизмы перемещения атомов

Мы можем теперь рассчитать среднюю скорость, с которой дырка перемещается по кристаллу. Эта скорость не равна скорости теплового движения, она гораздо меньше. Определить ее можно с помощью формулы

$$w = \frac{\delta}{t_1 + t_2} = \frac{\delta}{\tau},$$

так как при каждом перескоке дырка перемещается в ту или иную сторону на расстояние δ (равное постоянной кристаллической решетки $2\delta_1$).

Перемещение дырки происходит, конечно, не по прямой линии. Она может переместиться справа налево, потом сверху вниз, потом спереди назад и т. д., описывая зигзагообразную линию, которая складывается из прямолинейных отрезков, равных δ .

Подставляя в предыдущую формулу вместо τ его выражение, согласно формуле (1), получаем:

$$w = \frac{\delta}{\tau_0} e^{-\frac{\Delta u}{kT}} \quad (2)$$

С точки зрения расчета, который мы сделали выше для случая прямоугольного потенциального профиля, можно было бы написать:

$$w = \frac{\delta}{\left(\frac{\delta}{v_x}\right)} e^{-\frac{\Delta u}{kT}} = v_x e^{-\frac{\Delta u}{kT}} \quad (3)$$

Согласно этой формуле скорость движения дырки при очень высоких температурах ¹⁾ оказывается равной скорости теплового движения в одном каком-либо направлении.

¹⁾ Когда $\Delta u/kT \rightarrow 0$.

Аналогичные рассуждения и результаты относятся к перемещению атомов по междоузлиям. Если в междоузлии кристалла имеется лишний атом, то он может быть перекинут тепловым движением в следующее междоузлие, затем еще в следующее и т. д. Спрашивается, с какой скоростью он перемещается по междоузлиям? Ответ на этот вопрос дается той же формулой (2); при этом, однако, под τ_0 нужно подразумевать период колебаний атома в междоузлии, а под Δu — соответствующую энергию «активации», т. е. высоту потенциального барьера, который препятствует переходу атома из одного междоузлия в соседнее. Энергетический профиль такого атома представляется кривой рис. 53.

При этом исходный подъем кривой соответствует переходу атома из узла в междоузлие.

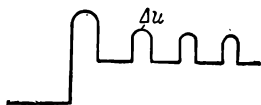


Рис. 53.

Допустим, что в кристалле такие перемещающиеся атомы отсутствуют, т. е. нарушения правильности существуют лишь в форме дырок. Движение этих дырок связано с движением атомов кристалла. Спрашивается, с какой скоростью будут перемещаться эти атомы?

Когда к одному из них подойдет дырка, он может занять ее место. При этом он переместится на один шаг в решетке кристалла. Однако через некоторое, может быть весьма отдаленное, время к тому же атому подойдет другая дырка. При этом он сможет совершить второй шаг. Затем к нему подойдет третья дырка, и он снова сдвинется на один шаг в ту или иную сторону. Так постепенно, шаг за шагом, он сможет перемещаться по всему кристаллу.

Каждый атом кристалла окружен другими такими же атомами, но в виде исключения в его окружении может оказаться дырка. Какова вероятность того, что рядом с данным атомом имеется дырка? Эта вероятность равна отношению числа дырок N' к числу атомов N .

Вероятность того, что атом за некоторое, очень короткое время dt переместится на один шаг, равна $\frac{dt}{\tau}$.

При этом мы заранее предполагаем, что рядом с рассматриваемым атомом имеется дырка, на место которой он и становится. Учитывая вероятность наличия дырки, мы для полной

вероятности перемещения атома получим:

$$\frac{dt}{\tau} \cdot \frac{N'}{N} = \frac{dt}{\theta},$$

где (см. формулу для N'/N на стр. 203 в конце гл. XII)

$$\theta = \tau \cdot \frac{N}{N'} = \tau e^{\frac{u}{kT}}$$

Здесь u — энергия образования дырки θ представляет собой эффективную длительность оседлой жизни атома, с учетом того обстоятельства, что он может переместиться только в том случае, когда рядом с ним окажется дырка.

Это эффективное время оседлой жизни атома равно, следовательно, в силу (1)

$$\theta = \tau_0 e^{\frac{u + \Delta u}{kT}} \quad (4)$$

Для среднего времени оседлой жизни атома в каком-нибудь узле решетки получается выражение такого же вида, как и для времени жизни дырки; только вместо энергии активации получается сумма энергии активации и энергии образования дырки.

Средняя скорость, с которой атом передвигается по кристаллу, равняется

$$\bar{w} = \frac{\delta}{\theta} = \frac{\delta}{\tau_0} e^{-\frac{u + \Delta u}{kT}} \quad (5)$$

Такова средняя скорость перемещения атомов в решетке, которая обеспечивается «дырочным механизмом». Перемещение с большей скоростью атомов в решетке осуществляется иным путем. Может оказаться, что тепловое движение перекинет атом из узла в междоузлие, образованная дырка и лишний атом начнут перемещаться по решетке. Передвижение атома заканчивается лишь после того, как он заполняет какое-либо пустующее междоузлие в решетке. Этот второй механизм играет, по-видимому, менее существенную роль, чем дырочный механизм.

Мыслим еще один механизм перемещения атомов решетки. Он сводится к тому, что два атома, находящихся рядом, т. е. в соседних узлах решетки, пересеиваются одновременно один на место другого.

Однако, несмотря на всю кажущуюся простоту, этот механизм играет третьестепенную роль, потому что вероятность

совместной пересадки двух атомов очень мала по сравнению с вероятностью перемещения, в котором участвует только один атом, как это имеет место в случае дырочного механизма или при перемещении дислоцированных атомов.

Можно было бы предположить еще более сложные процессы этого рода, в которых участвуют три и более атомов. Можно представить себе, например, цепочку из n атомов, которые перемещаются так, что каждый занимает место предыдущего, а последний — место первого.

Перестановка двух атомов (транспозиция) представляет простейшую форму такой «циклической» перестановки. Перестановка, в которой участвуют три атома, менее вероятна, чем перестановка, в которой участвуют два атома, а перестановка, в которой участвуют два атома, менее вероятна, чем переход, в котором участвует один атом.

Несущественность механизма обмена местами атомов особенно убедительно демонстрируется при рассмотрении ионных соединений типа хлористого натрия. Эти ионные кристаллы при высокой температуре обнаруживают значительную электропроводность, обусловленную перемещением ионов в направлении приложенного электрического поля.

Если бы перемещение ионов сводилось только к обмену местами между соседними ионами одного и того же знака, то никакого перемещения электрических зарядов, носимых ионами, а следовательно, и никакого электрического тока не было бы. Подобный ток может быть обусловлен лишь *индивидуальным* перемещением ионов. С точки зрения дырочного механизма или механизма дислоцированных атомов такое индивидуальное перемещение вполне понятно. Заметим, что электрический ток в определенном направлении может осуществляться либо движением дырок от отрицательных ионов в этом направлении, либо же дырок от положительных ионов — в противоположном направлении. Во всяком случае, необходимо индивидуальное перемещение ионов, а не обмен местами между одинаковыми ионами¹⁾. Поэтому мы вправе заключить, что и в случае простых веществ, какими являются металлы, этот «обмен местами» роли не играет.

¹⁾ Обмен местами между соседними ионами *противоположного знака* невозможен потому, что он связан со слишком большой энергией активации.

§ 3. Коэффициент самодиффузии атомов в твердом теле

Проследить экспериментально за перемешиванием атомов в каком-либо твердом или жидком теле можно только в том случае, если среди атомов некоторые чем-то «отмечены», т. е. чем-либо отличаются от других. Такими «мечеными» атомами могут служить атомы *радиоактивных изотопов*. Среди естественных радиоактивных элементов имеются, например, изотопы свинца (радий D).

Этот радиоактивный свинец и был впервые использован для того, чтобы обнаружить экспериментально явление перемешивания атомов в свинце, сначала жидком, а потом и твердом. На поверхность пластинки обыкновенного свинца наносится тонкий слой радиоактивного изотопа. Потом пластинка разрезается параллельно своей поверхности и измеряется радиоактивность ее на разных глубинах. По нарастанию радиоактивности со временем можно судить о скорости проникновения радиоактивных атомов RaD в среду, образованную атомами обыкновенного свинца.

Поскольку химические свойства, обусловленные электронной структурой изотопных атомов, одинаковы, перемешивание радиоактивных изотопов в кристалле происходит таким же образом, как и перемешивание обыкновенных атомов, его образующих.

В последние 10 лет физики научились готовить радиоактивные изотопы практически любого элемента. Можно готовить радиоактивное золото, радиоактивное железо и т. д.; вообще любой элемент может быть получен в виде радиоактивного изотопа путем предварительного облучения нейтронами предшествующего ему элемента периодической системы.

Пользуясь этими искусственно радиоактивными изотопами, удалось повторить опыты с большим числом разных металлов, отличных от свинца. При такого рода исследованиях параметром, который характеризует скорость перемешивания атомов, в частности скорость проникновения радиоактивных изотопов в среду, образованную обычными атомами, является коэффициент диффузии, определяемый формулой

$$D = \frac{\delta^2}{2t}, \quad (6)$$

где δ — элементарное перемещение атома, а θ — среднее время его оседлой жизни (см. ниже, § 4).

С помощью коэффициента диффузии можно определить поток атомов радиоактивного изотопа (существующего в виде незначительной примеси) при проникновении их в среду, состоящую из обычных атомов. Этот поток равен

$$-D \frac{dn^*}{dx}, \quad (7)$$

где n^* — число радиоактивных атомов в единице объема.

Вместо этой формулы для потока можно воспользоваться уравнением (см. ниже, § 4)

$$\frac{\partial n^*}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n^*}{\partial x^2}, \quad (8)$$

которое позволяет проследить (теоретически) за изменением в распределении радиоактивного изотопа с течением времени.

Коэффициент диффузии, или, вернее, «самодиффузии», согласно формуле (6) может быть представлен как функция температуры следующим образом:

$$D = \frac{\delta^2}{2\theta} = \frac{\delta^2}{2\tau_0} e^{-\frac{W}{kT}} \quad (9)$$

где W — так называемая «энергия разрыхления» (равная сумме $\Delta u + u$, т. е. энергии образования дырки и энергии активации для перемещения дырок в случае дырочного механизма движения атомов).

Зависимость коэффициента самодиффузии от температуры была экспериментально проверена на свинце, а затем и на других металлах путем изучения проникновения в них радиоактивных изотопов. Вычислить теоретически показатель этой формулы W не представляется возможным до сих пор. Такие попытки делались многими авторами, но они дают в лучшем случае только порядок величины, который оказывается близким к скрытой теплоте испарения.

Что касается предэкспоненциального множителя, то предыдущая теория позволяет его вычислить. Он оказывается равным согласно (9)

$$A \approx \frac{\delta^2}{2\tau_0}. \quad (10)$$

В эту формулу входят расстояние между соседними атомами и период колебания атомов около положения равновесия.

Отсюда для A получается значение порядка $\frac{10^{-16}}{10^{-13}}$, т. е. $10^{-3} \text{ см}^2/\text{сек.}$

На опыте получают значения, иногда приближающиеся к теоретическому, иногда значительно (на несколько порядков) ббльшие. Такие колебания в коэффициенте A при переходе от одного тела к другому, которые как будто бы противоречат излагаемой теории, легко объясняются, если принять во внимание то обстоятельство, что энергия разрыхления W сама слегка зависит от температуры вследствие теплового расширения тела. При повышении температуры размеры тела увеличиваются, однако это увеличение ничтожно мало. Поэтому само по себе увеличение A не играет роли. Но с увеличением средних расстояний между атомами работа, необходимая для образования дырок, и энергия активации, необходимая для их перемещения, уменьшаются, подобно тому как уменьшается скрытая теплота испарения тела при повышении температуры. Зависимость W от температуры можно приближенно представить линейной формулой

$$W = W_0 - \gamma T. \quad (11)$$

В области не слишком низких температур эта формула является достаточно точной. Если подставить W в выражение 9) для D , то получается следующее соотношение:

$$D = \frac{\delta^2}{2\tau_0} e^{-\frac{W_0}{kT} + \frac{\gamma}{k}} = \frac{\delta^2}{2\tau_0} e^{\frac{\gamma}{k}} \cdot e^{-\frac{W_0}{kT}},$$

т. е.

$$D = A' \cdot e^{-\frac{W_0}{kT}}$$

отличающееся от исходного заменой постоянной $\frac{\delta^2}{2\tau_0}$ величиной

$$A' = \frac{\delta^2}{2\tau_0} e^{\frac{\gamma}{k}}.$$

Уменьшение энергии W на доли процента при повышении T на один градус ¹⁾ обеспечивает правильный порядок величины для постоянной A' .

¹⁾ Например, при $\gamma/k = 6$, т. е. $\gamma = 12 \text{ кал/моль}$, что соответствует уменьшению W на 3600 кал/моль при повышении T на 300° , множитель $e^{\gamma/k}$ оказывается примерно равным 10^3 .

§ 4. Элементарный вывод уравнения самодиффузии

В заключение я хочу дать элементарный, но поучительный вывод выражения (6) для коэффициента диффузии и уравнения (8), в котором он фигурирует.

Представим себе, что атомы радиоактивного изотопа расположены в равноотстоящих плоскостях и что они могут перескакивать из одной плоскости в соседнюю, направо и налево.

Обозначим число радиоактивных атомов, которые находятся в каждой плоскости, соответственно через n_1 , n_2 , n_3 . Если эти числа убывают в направлении слева направо, то ясно, что атомы будут перескакивать преимущественно в этом направлении (рис. 54).

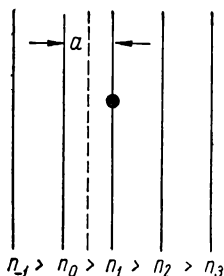


Рис. 54.

Это движение может быть описано следующим образом: каждый атом, находящийся в данной плоскости, через время θ может перескочить направо или налево с *равной вероятностью*, т. е. с вероятностью, равной половине суммарной вероятности перехода $\frac{dt}{\theta}$. Вероятность того, что за время dt атом перескочит из первой плоскости на вторую, равна $\frac{1}{2\theta} dt$. Число атомов, совершающих этот перескок за время dt , равно, следовательно,

$$\frac{dt}{2\theta} n_1.$$

За это же время из второй плоскости в первую перемещается

$$\frac{dt}{2\theta} n_2$$

атомов. Значит, число атомов, переходящих через промежуток между обеими плоскостями слева направо, больше, чем справа налево, на величину

$$\frac{dt}{2\theta} (n_1 - n_2).$$

Это и будет поток атомов в сторону падения концентрации через какую-либо плоскость, проходящую между первым и

вторым слоем. Результирующий поток атомов через подобную плоскость за единицу времени равен

$$\frac{n_1 - n_2}{2\theta}.$$

Теперь рассмотрим, насколько меняется число атомов в первом слое за единицу времени благодаря тому, что из этого слоя атомы переходят во второй и в нулевой слой, а, с другой стороны, из этих слоев новые атомы переходят в первый. Увеличение числа атомов в первом слое за единицу времени равняется, очевидно, разности обоих потоков — из нулевого слоя в первый и из первого во второй, если считать их положительными. Мы имеем, следовательно,

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = \frac{n_0 - n_1}{2\theta} - \frac{n_1 - n_2}{2\theta} = \frac{n_2 - n_1}{2\theta} - \frac{n_1 - n_0}{2\theta}$$

Если концентрации n_0 , n_1 и т. д. падают с расстоянием очень медленно, то разности $n_2 - n_1$, $n_1 - n_0$ и т. д. можно заменить соответствующими дифференциалами.

Введем в качестве независимой переменной не натуральный ряд чисел, а непрерывную переменную x , которая для различных слоев принимает дискретные значения, кратные величине δ (расстоянию между двумя соседними слоями). При этом разность

$$n_{i+1} - n_i = n(x_{i+1}) - n(x_i)$$

может быть переписана в виде

$$\frac{\partial n}{\partial x} \delta,$$

а разность соседних разностей

$$[n(x_{i+1}) - n(x_i)] - [n(x_i) - n(x_{i-1})]$$

в виде второй производной n по x , умноженной на δ^2 . Мы получаем, таким образом,

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\delta^2}{2\theta} \cdot \frac{\partial^2 n}{\partial x^2},$$

т. е. уравнение (8) со значением (6) для коэффициента диффузии D .

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, Теория твердых и жидких тел, ОНТИ, 1934.
 2. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, 1945.
 3. М. А. Кривоглаз и А. А. Смирнов, Теория диффузии атомов в сплавах, УФН 55, 391 (1955).
 4. В. З. Бугаков, Диффузия в металлах и сплавах, Гостехиздат, 1949.
 5. Я. С. Уманский, Б. Н. Финкельштейн и М. Е. Блантер, Физические основы металловедения, Metallurgizdat, 1949, гл. V.
 6. Сб. «Успехи физики металлов», т. I, статья А. Д. Ле Клер, Диффузия в металлах, стр. 224, Metallurgizdat, 1956.
 7. Р. Бэрер, Диффузия в твердых телах, ИЛ, 1948.
 8. В. Зайт, Диффузия в металлах, ИЛ, 1958 (готовится к печати).
 9. М. Борн и Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, 1958.
-

ГЛАВА XIV

МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

§ 1. Плавление кристалла с точки зрения дырочного механизма

Нарушения правильности структуры, которую мы встречаем в реальном кристалле, выражаются наличием в нем подвижных дырок и путешествующих при помощи этих дырок атомов, а также, в некоторых случаях, присутствием атомов в междоузлиях, которые путешествуют по этим междоузлиям.

С повышением температуры количество этих неправильно-стей, т. е. дырок и атомов в междоузлиях, возрастает по закону такого же типа, как и концентрация насыщенного пара. Однако даже при температурах, близких к температуре плавления, эта концентрация остается достаточно малой, не превышая примерно 0,01 числа атомов, так что рыхлость кристаллической структуры, обусловленная таким «внутренним испарением», остается незначительной. Если бы можно было повышать температуру и дальше, оставляя тело в твердом состоянии, то, в конце концов, рыхлость стала бы весьма значительной. В том случае, когда число дырок, рассчитанное по теоретической формуле, оказалось бы сравнимым с числом атомов (например составляло бы половину числа атомов), нельзя было бы говорить о дырках. Понятие дырки имеет смысл лишь до тех пор, пока дырка изолирована, т. е. окружена со всех сторон атомами. Еще тогда, когда степень рыхлости кристалла весьма мала, т. е. когда число дырок в нем весьма мало, возрастание этого числа с повышением температуры прекращается, так как кристалл плавится.

В чем заключается процесс плавления? Для того чтобы ответить на этот вопрос, необходимо предварительно выяснить,

в чем заключается отличие жидкости, которая получается в результате плавления от твердого тела.

При плавлении объем большинства твердых тел и, в частности, металлов увеличивается — в последнем случае примерно на $3^0/0$. Это значит, что расстояние между атомами увеличивается примерно на $1^0/0$. Это увеличение представляется, на первый взгляд, весьма малым. Заметим, что тепловое расширение твердого металла при нагревании его от абсолютного нуля до точки плавления имеет примерно такой же порядок величины.

Расширение тела при плавлении можно представить себе либо как результат равномерного увеличения всех межуатомных расстояний, или же как результат увеличения числа дырок. Другими словами, можно представить себе, либо что дополнительный объем распределен *равномерно* между всеми атомами, либо же что он распределен в виде отдельных дырок при неизменной величине межуатомных расстояний.

Если бы этот дополнительный объем был распределен в форме дырок, то дырок оказалось бы слишком много. А именно, при увеличении объема на $3^0/0$ число дырок должно было бы составлять $3^0/0$ от числа атомов. При таких условиях понятие «дырки» как пустоты, обрамленной со всех сторон атомами, утрачивает строгий смысл.

Соответственно этому утрачивает смысл представление о самой решетке, образованной правильным расположением атомов.

Из этих соображений вытекает, что плавление, поскольку оно сопровождается резким возрастанием объема, не может быть совмещено с правильным распределением атомов в узлах решетки, т. е. должно сопровождаться полной ликвидацией этой правильности.

При этом внезапность наступления процесса плавления при повышении температуры может быть связана с тем, что кристаллическая решетка теряет устойчивость при увеличении расстояний между атомами, вызываемом тепловым расширением.

§ 2. Трехатомная модель кристалла и ее устойчивость

Для того чтобы уяснить себе, как следует ставить вопрос об устойчивости кристаллической решетки, мы рассмотрим простейшую модель твердого тела, состоящую из трех атомов (рис. 55).

При этом крайние атомы мы будем считать закрепленными, а среднему атому предоставим свободу двигаться по соединяющей их прямой.

Мы склонны думать, что в состоянии равновесия при низких температурах центральный атом должен находиться как раз посередине между обоими крайними, так что расстояние AB равно расстоянию BC . Это равенство и представляет прообраз той правильности, которая характеризует расположение атомов в реальном кристалле, где все расстояния между соседними атомами одинаковы.

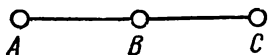


Рис. 55.

Верно ли, однако, что при всех условиях это центральное положение среднего атома является устойчивым и соответствует минимуму потенциальной энергии при достаточно низких температурах (например при абсолютном нуле температуры)? Очень простое соображение показывает, что это, вообще говоря, не верно. Представим себе, что крайний атом, например атом C , отодвигается от атома A на очень большое расстояние. Тогда в промежутке между ними, вблизи середины соединяющей их прямой, силы притяжения будут практически отсутствовать.

Если мы поместим в центральную точку отрезка AC атом B , то он не будет испытывать силы притяжения ни со стороны атома C , ни со стороны атома A , так что мы сможем его свободно передвигать вдоль этой прямой. Но когда мы приблизим его к атому A или к атому C , он начнет испытывать силу притяжения к этим атомам. Следовательно, потенциальная энергия атома B может быть представлена в зависимости от его положения на отрезке AC кривой рис. 56.

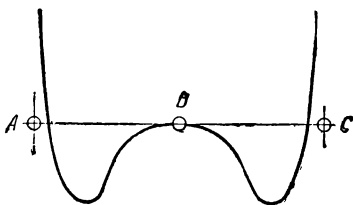


Рис. 56.

Из этой кривой видно, что центральное положение атома соответствует не минимуму, а *максимуму* его потенциальной энергии по отношению к обоим соседям. Что же касается устойчивого равновесия, то оно соответствует двум несимметричным положениям, при которых атом B находится либо около

атома A , либо около атома C , так что отрезок AB вовсе не равен отрезку BC .

Значит, стремление к правильному расположению, характеризующее одинаковым расстоянием каждого атома от своих соседей (слева и справа), вовсе не является универсальным; оно, очевидно, обусловлено ограниченностью расстояния между крайними атомами, т. е. ограниченностью размеров всего тела или, в данном случае, трехатомной модели последнего.

Мы получим совершенно сходные результаты, если представим себе трехмерное тело, атомы которого постепенно отодвигаются друг от друга. В нормальных условиях расстояние между атомами твердого тела равняется 2—3 ангстремам; если увеличить эти расстояния, скажем, вдвое, то атомы вовсе не стремились бы сохранять правильность расположения, которое характеризует нормальное строение кристалла; наоборот, они стремились бы слипнуться в небольшие группы, в которых расстояние между атомами имело бы прежний порядок величины.

Таким образом, тенденция к правильному расположению атомов обнаруживается лишь в том случае, когда общие размеры тела имеют ограниченную величину, причем ограниченную довольно жесткими пределами.

Будем придвигать атом C к атому A , уменьшая размеры нашей трехатомной модели. Посмотрим, как будет меняться кривая потенциальной энергии атома B . При очень больших расстояниях AC эта кривая представляет совокупность двух отдельных кривых, соответствующих взаимодействию B с A , с одной стороны, и B с C , — с другой. При сближении атомов A и C между ними образуется более или менее плоский максимум, который постепенно сокращается и, наконец, исчезает, причём оба минимума сливаются в один (рис. 57, I—IV).

До тех пор пока максимум не исчезнет, центральное расположение среднего атома является невыгодным. При достаточном сближении максимум исчезает и суммарная кривая будет иметь лишь один минимум (см. рис. 57, положение IV). Таким образом, правильное расположение данного атома относительно обоих соседей, т. е. некоторое подобие кристаллической решетки, оказывается выгодным только в том случае, если расстояние между крайними атомами достаточно мало для того, чтобы боковые минимумы исчезли. В этом случае правильное расположение центрального атома отвечает условию минимума потенциальной энергии.

Можно показать, что сложение двух кривых потенциальной энергии, обращенных друг к другу, дает кривую с одним минимумом до тех пор, пока расстояние между крайними атомами меньше, чем $2R_1$, где R_1 — расстояние, соответствующее максимуму прочности на разрыв. Следовательно, максимальное

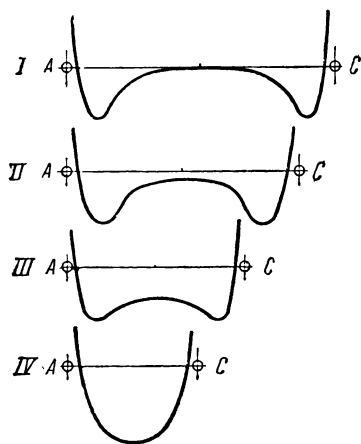


Рис. 57.

расстояние, на котором центральный атом может находиться от одного из крайних, равняется R_1 (см. ниже, § 3). При большем расстоянии средней точки от обоих крайних атомов положение атома B в этой средней точке становится неустойчивым и он имеет тенденцию перейти либо к левому соседу, либо к правому. Таким образом, при увеличении линейных размеров твердого тела на 10—15%, это тело рассыпалось бы на отдельные куски; можно сказать, что оно «испарилось» бы, т. е. что атомы оторвались бы друг от друга, а затем соединились бы друг с другом в более компактные массы, при-

чем все это при абсолютном нуле температуры.

Эти соображения показывают, что тепловое расширение, которым сопровождается нагревание твердого тела, подготавливает почву для условий, при которых правильное расположение атомов тела в виде решетки становится неустойчивым. В теле начинают возникать *локальные разрывы*, которые закрываются в одних местах и возникают в новых местах; тело при этом, как правило, становится жидким.

§ 3. Уравнение состояния трехатомной модели кристалла

Перейдем теперь к вопросу об уравнении состояния рассматриваемой модели, т. е. о соотношении между ее длиной, температурой и средней величиной силы давления, которую центральный атом, колеблясь со средней энергией kT , оказы-

вает на крайние атомы. Крайние атомы образуют при этом как бы непроницаемые стенки для среднего.

Сила, которую испытывает атом A со стороны атома B , равняется

$$F = -\frac{du}{dx}.$$

Если атом A находится как раз на расстоянии R_0 , то эта сила равна нулю. Рассмотрим силу F в общем случае $R \neq R_0$.

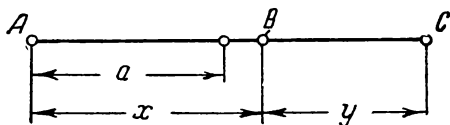


Рис. 58.

Обозначим половину расстояния AC через a и будем считать, что средний атом колеблется около центральной точки (рис. 58). Мы имеем при этом

$$\begin{aligned} AC &= 2a, \\ BA &= x = a + \xi, \\ BC &= y = a - \xi. \end{aligned}$$

Разложим энергию атома B по отношению к атому A в ряд по степеням смещения ξ :

$$U_A(x) = u(a) + \left(\frac{du}{dx}\right)_a \xi + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2u}{dx^2}\right)_a \xi^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3u}{dx^3}\right)_a \xi^3,$$

так же как мы делали раньше, когда рассматривали колебание одного атома около другого в двухатомной модели (см. гл. II, § 1). При этом мы рассматривали ранее смещение подвижного атома около положения равновесия; теперь же мы будем рассматривать смещение его не около положения равновесия, а около *центрального* положения, не предпреляя заранее, будет ли оно устойчивым или неустойчивым, т. е. будет ли оно соответствовать минимуму или максимуму энергии.

Аналогичным образом потенциальная энергия атома B по отношению к атому C может быть представлена в виде ряда

$$U_C(x) = u(a) - \left(\frac{du}{dx}\right)_a \xi + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2u}{dx^2}\right)_a \xi^2 - \frac{1}{6} \left(\frac{d^3u}{dx^3}\right)_a \xi^3.$$

Суммарная энергия, которая нас интересует, выражается следующим образом:

$$U_A(x) + U_C(x) = U(x) = 2u(a) + u''(a)\xi^2.$$

Мы видим, что в выражении суммарной потенциальной энергии линейные и кубические члены (пропорциональные ξ^3) выпадают.

Приращение энергии при смещении центрального атома на расстояние ξ из среднего положения равно

$$\Delta U(x) = u''(a) \xi^2 \quad (1)$$

Отсюда следует, что атом B совершает гармонические колебания с частотой ¹⁾

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2u''(a)}{m}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2}{m}} f, \quad (2)$$

где $f = u''(a)$. Множитель 2 под корнем соответствует тому, что сила, действующая на атом B , складывается из двух сил, зависящих от обоих крайних атомов. При $u''(a) > 0$ энергия имеет минимум в точке $x = a$, а при $u''(a) < 0$ — максимум (чему соответствует мнимость ν). Отсюда видно, что максимум появляется при $u''(a) = 0$, т. е. при $a = R_1$.

Силу, которую испытывает атом A со стороны атома B , получим, дифференцируя выражение потенциальной энергии атома B по координате атома A :

$$F = -\frac{dU_A}{dx} = -\frac{dU_A}{d\xi} = -u'(a) - f\xi + g\xi^2,$$

где

$$g = -\frac{1}{2} u'''(a).$$

Первый член представляет собой силу, которая действует на атом A , когда атом B находится в центре ($x = a$). Это — та сила, которая должна быть приложена извне к атому A , чтобы он оставался неподвижным. Разность между этой постоянной силой F_0 , которая должна действовать на атом A , и той силой, которая фактически действует на него благодаря колебаниям атома B около среднего положения, характеризует дополнительную силу, которую испытывает A благодаря колеба-

¹⁾ См., например, формулу (5) из гл. III. (Прим. ред.)

ниям B . Среднее значение этой силы представляет собой то «тепловое» давление, которое оказывает центральный атом на крайний атом благодаря своему колебательному движению. Это тепловое давление выражается, следовательно, формулой

$$-p = \bar{F} - F_0 = -f\bar{\xi} + g\bar{\xi}^2.$$

Так как центральный атом смещается симметричным образом направо и налево, то $\bar{\xi} = 0$.

Что касается $\bar{\xi}^2$, то согласно (1) и в силу того, что $\Delta\bar{U} = kT$, имеем:

$$\bar{\xi}^2 = \frac{kT}{f}.$$

Таким образом, интересующее нас тепловое давление равно

$$-p = \frac{gkT}{f}. \quad (3)$$

Эта дополнительная сила, обусловленная тепловым движением центрального атома, оказывается пропорциональной энергии тепловых колебаний, т. е. абсолютной температуре, совершенно так же как и в случае газа.

Нетрудно показать, что если бы центральный атом был совершенно свободен, т. е. если бы крайние атомы действовали на него лишь как твердые стенки, то он оказывал бы на них давление, равное

$$-p' = \frac{kT}{a}. \quad (3a)$$

Для получения этой формулы можно применить метод расчета, который применяется в элементарной кинетической теории газов. Рассматривая удары атома B об атом A , после которых он отскакивает, меняя знак своей скорости, и учитывая то обстоятельство, что импульс силы при каждом ударе равен $2mv$, мы получаем для полного импульса в одну секунду

$$2mv \frac{v}{a} = \frac{mv^2}{a}.$$

Но mv^2 равно удвоенной кинетической энергии, которая в среднем равна $\frac{1}{2}kT$. Таким образом, эта формула переходит в формулу (3a).

Тепловое давление, которое оказывает атом, связанный почти упругим образом в твердом теле, на один из боковых

атомов, по своей зависимости от температуры очень похоже на то давление, которое он оказывал бы, будучи совершенно свободным, т. е. если бы мы имели дело не с моделью твердого тела, а с моделью газа.

Напомним, что при $a \approx R_0$ отношение $\frac{g}{f}$ имеет порядок $\frac{1}{a}$, так как g представляет собой третью производную, а f — вторую производную U по x . Это обстоятельство было использовано нами выше при подсчете порядка величины коэффициента теплового расширения [см. гл. XI, § 2, формула (6a)]. При больших смещениях атома B отношение $\frac{g}{f}$ возрастает, стремясь к бесконечности при $a = R_1$.

Нетрудно вычислить тепловое давление и в случае трехмерного кристалла. Представим себе, что мы имеем дело с моделью кристалла, состоящей из трех слоев, причем крайние слои образованы неподвижными атомами, а атомы среднего слоя колеблются свободно. Тогда давление p , производимое средним слоем на единицу площади одного из крайних, получится из силы, относящейся к одному атому, умножением ее на число атомов, приходящихся на единицу площади.

Таким образом, искомое трехмерное тепловое давление равно

$$p = \frac{gkT}{fa^2}. \quad (4)$$

Оно аналогично тепловому давлению, оказываемому обычным трехмерным газом. Заметим, что тепловое расширение твердого тела можно вычислить, исходя из этой формулы для теплового давления, считая, что последнее уравнивается упругими силами, которые возникают благодаря расширению тела и которые стремятся его сжать.

Предположим, что объем тела увеличивается на ΔV . Упругое давление, которое при этом возникает и которое стремится сократить тело, представляется выражением

$$p_i = -K \frac{\Delta V}{V_0},$$

где K — модуль всестороннего сжатия. Приравнявая его тепловому давлению p , получаем:

$$K \frac{\Delta V}{V_0} = \frac{gkT}{fa^2}.$$

Это уравнение показывает, что при отсутствии внешнего давления объем меняется прямо пропорционально температуре. Коэффициент расширения оказывается равным

$$\alpha = \frac{\Delta T}{V_0 T} = \frac{gk}{fa^2 K}. \quad (5)$$

Такую же формулу мы получили и прежде, рассматривая одномерную модель твердого тела в гл. XI, § 2.

§ 4. Неустойчивость промежуточных состояний кристаллической решетки

При $a = R_1$ первая производная потенциальной энергии (u') достигает максимума, а вторая производная (u'') обращается в нуль, т. е., следовательно, f обращается в нуль [см. выше формулу (5)].

Согласно формуле (4) тепловое давление обращается при этом в бесконечность. Как это понять? Ясно, что этот результат не верен потому, что мы воспользовались приближенным выражением для силы F , считая, что смещение из положения равновесия ξ мало; когда же a близко к R_1 , смещение атома из положения равновесия не может быть малым, и тогда разложение потенциальной энергии по степеням ξ нельзя обрывать на третьем члене. По мере увеличения расстояния между атомами, по мере удлинения нашей модели, коэффициент f уменьшается, т. е. упругая связь ослабевает. Соответственно этому амплитуда колебаний возрастает и тепловое давление усиливается.

Величина g тоже меняется, но сохраняет конечное значение. Поэтому тепловое давление повышается, приближаясь к какой-то предельной величине, которая, как нетрудно сообразить, равна давлению газа соответствующей плотности.

Если рассматривать сравнительно небольшие изменения размеров тела, то мы получаем зависимость теплового давления от размеров, представленную на рис. 59. Тепловое давление при

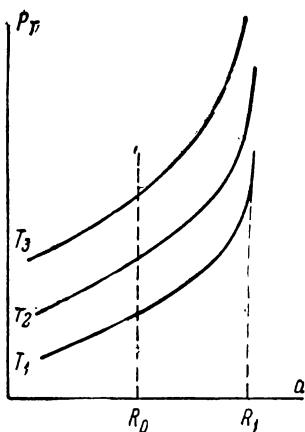


Рис. 59.

увеличении межуатомного расстояния по сравнению с R_0 возрастает, стремясь теоретически к бесконечности при приближении a к R_1 .

При повышении температуры тепловое давление повышается прямо пропорционально абсолютной температуре.

Полное давление, которое испытывает тело, складывается из теплового давления, которое мы в дальнейшем будем обозначать через p_T , и из статического (упругого) напряжения, которое связано со всесторонним растяжением или сжатием тела ΔV формулой

$$p_{\text{стат}} = -K \frac{\Delta V}{V_0}.$$

Полное давление, которое тело испытывает, равняется сумме этих двух членов

$$p = p_T - K \frac{\Delta V}{V_0}.$$

Приравнивая его нулю, мы получили выше [см. формулу (5)] тепловое расширение твердого тела. Откладывая давление по оси ординат, а объем по оси абсцисс, мы получаем для статического давления кривую или, вернее, прямую (рис. 60), которая дает для него положительные значения при $V < V_0$ (V_0 — нормальный объем тела) и отрицательные — при $V > V_0$.

На эту прямую накладываются кривые, изображающие зависимость теплового давления от объема. Результирующая кривая (рис. 60, пунктир) при малых объемах идет вниз, проходит через минимум, затем поднимается вверх и стремится к бесконечности при V , равном V_1 , т. е. при таком объеме, при котором тело фактически должно разорваться.

На рис. 60, справа от V_1 изображена изотерма газа. Фактическая кривая, характеризующая изменение давления при расширении тела с сохранением постоянной температуры, может быть получена некоторой интерполяцией между этими двумя частями; при этом получается кривая типа Ван-дер-Ваальса для зависимости давления от объема.

Мы видим, таким образом, что при попытке установить уравнение состояния для твердых тел, мы получаем характерный для ван-дер-ваальсовской теории газов и жидкостей ход, связанный с наличием максимума и минимума, — ход, который соответствует *неустойчивости промежуточных состояний*.

В какой-то области уменьшение объема должно соответствовать не увеличению давления, а, наоборот, его уменьшению.

Так же как и в случае обычной теории Ван-дер-Ваальса, это означает, что переход тела из состояния кристаллического в состояние аморфное не может осуществляться непрерывным образом. Переход этот должен осуществляться не по «теоретической» кривой, а по некоторой прямой, которая отсекает равные отрезки от кривой сверху и снизу

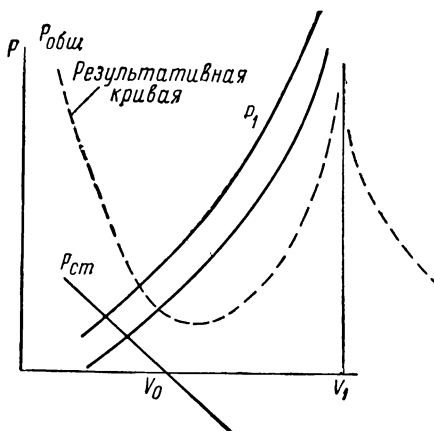


Рис. 60.

Изложенные соображения показывают, что при расширении твердого тела вследствие нагревания (при постоянном давлении) оно должно пройти через область неустойчивых состояний, которую оно, так сказать, «перепрыгивает», превращаясь из твердого в жидкое.

Процесс плавления представляет собой переход из состояния, в котором атомы расположены правильным образом и колеблются около положений, образующих кристаллическую решетку, в состояние, в котором они утрачивают эту правильность, образуя аморфное тело. Неустойчивыми являются близлежащие состояния «перегретого» твердого тела и «переохлажденной» жидкости. Переход из одного состояния в другое осуществляется не по теоретическим изотермам, а по некоторым горизонтальным изотермам, отвечающим сосуществованию обеих фаз при постоянном давлении и постепенном росте одной

фазы за счет другой. Эти соотношения изображены схематическим образом на кривых рис. 61. При этом верхняя кривая соответствует более высокой, а нижняя — более низкой температуре. Первый максимум (слева) связан с неустойчивостью процесса плавления, а второй (правый) — с обычной неустойчивостью при переходе из жидкого в газообразное состояние. Следует отметить, что левый максимум исчезает при достаточно низких температурах, что, очевидно, соответствует непрерывности процесса плавления, или, точнее, аморфизации тела, подобно непрерывности перехода из жидкого состояния в газообразное при сверхкритических температурах.

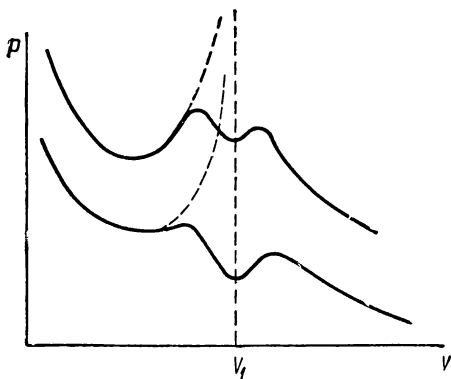


Рис. 61.

Кривые рис. 61 утрачивают физическое значение в той наиболее интересной области, где мы должны были бы наблюдать подъем давления с увеличением объема (т. е. отрицательный модуль сжимаемости тела). Экспериментально наблюдать мы можем только то, что находится за пределами этого отрезка. С точки зрения понимания процесса плавления, его неизбежности и прерывного характера нет необходимости изучать эту область детально; важно установить факт неустойчивости промежуточных состояний. Этот факт устанавливается убедительным образом на основании только что изложенных соображений, связанных с комбинированием упругого и теплового давлений, вызываемых колебаниями атомов.

Процесс плавления рассматривался нами выше не как результат нагревания тела, а как результат его расширения при

постоянной температуре, а процесс кристаллизации — как процесс, осуществляющийся в результате сжатия жидкости при постоянной температуре. Вполне возможно осуществлять кристаллизацию таким образом. Однако можно перевести предыдущие результаты на другой язык, соответствующий изменению агрегатного состояния с изменением температуры. В этом случае необходимо рассматривать диаграммы, которые связывают друг с другом не объем и давление, а температуру и объем или, лучше, температуру и энтропию S при постоянном давлении. Можно показать, что кривая (T, S) оказывается такой же «волнистой», как и кривая (P, V) ; при этом отрицательным значениям теплоемкости (т. е. производной $\frac{dS}{dT}$) соответствуют неустойчивые состояния, которые в реальных условиях заменяются постепенным ростом одной фазы за счет другой (при постоянной температуре)¹⁾.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, Теория твердых и жидких тел, ОНТИ, 1934.
2. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, 1945.
3. М. Борн и М. Гёпперт-Мейер, Теория твердого тела, ОНТИ, 1938.
4. М. Борн и Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, 1958.

¹⁾ В связи с процессом плавления необходимо напомнить, что твердое (кристаллическое) тело отличается от жидкого не только наличием положений равновесия, около которых атомы совершают тепловые колебания, но также упорядоченным распределением этих положений равновесия, т. е. так называемым дальним порядком, который в свою очередь определяет анизотропный характер физических свойств твердых кристаллических тел. (См., например, Л. Ландау и Е. Лифшиц, Статистическая физика, Гостехиздат, 1951.) (Прим. ред.)

ГЛАВА XV

ТЕОРИЯ ПЛАВЛЕНИЯ

§ 1. Свободная энергия твердого тела

Мы видели выше, в гл. XIV, § 3, что тепловое давление, обусловленное колебаниями атомов в твердом теле, выражается формулой

$$p_T = \frac{g}{f} \cdot \frac{kT}{a^2}.$$

Так как по определению g и f связаны друг с другом соотношением [см. формулу (6а) из гл. XI]

$$g = -\frac{1}{2} \frac{df}{da},$$

то

$$\frac{g}{f} = -\frac{1}{2} \frac{d}{da} \ln f = -\frac{d}{da} \ln \sqrt{f}$$

С другой стороны, мы знаем [см. формулу (2) из § 3 гл. XIV], что частота колебаний ν , совершаемых атомами B около равновесного положения под влиянием своего взаимодействия с атомами A и C , связана с f соотношением

$$2\pi\nu = \sqrt{\frac{2f}{m}}.$$

Поэтому тепловое давление твердого тела может быть выражено формулой

$$p_T = -\frac{kT}{a^2} \cdot \frac{d}{da} \ln \nu.$$

Так как

$$a^2 da = \frac{1}{3} d(a^3)$$

и так как, далее, объем тела равен произведению Na^3 (где N — общее число атомов), то, полагая $Nk = R$, получаем:

$$p_T = -3RT \frac{d \ln \nu}{dV}. \quad (1)$$

Общая формула для теплового давления имеет вид

$$p_T = - \left(\frac{\partial F_T}{\partial V} \right)_T,$$

где F_T — свободная энергия тела или, вернее, та часть свободной энергии, которая зависит от температуры¹⁾. Отсюда следует:

$$F_T = 3RT \ln \nu + \text{const}, \quad (2)$$

или

$$F_T = 3RT \ln \frac{\nu}{\nu_0}, \quad (2a)$$

где ν_0 — некоторая стандартная частота колебаний. Мы вычислим теперь полную свободную энергию твердого тела F . Она, очевидно, складывается из тепловой части и из упругой части, которая не связана с тепловыми колебаниями, а представляет собой потенциальную энергию атомов в их равновесных положениях и поэтому зависит лишь от объема V ²⁾. Таким образом,

$$F = F_T + U(V). \quad (3)$$

При малых изменениях объема можно представить U как квадратичную функцию изменения объема $V - V_0$, т. е. положить;

$$U(V) - U(V_0) = \frac{1}{2} K \frac{(V - V_0)^2}{V_0}. \quad (3a)$$

Здесь V_0 — нормальный объем тела при отсутствии внешнего давления и при абсолютном нуле температуры.

Полное давление, производимое телом при данном объеме, выражается через полную свободную энергию так же, как

¹⁾ Строго говоря, функция F_T зависит и от объема, но только через частоту *тепловых* колебаний атомов тела. (Прим. ред.)

²⁾ Это утверждение правильно лишь приближенно, а именно, с точностью до эффектов высшего порядка малости, например с точностью до температурной зависимости модуля всестороннего сжатия и т. п. [см. формулу (3a)]. (Прим. ред.)

тепловое давление выражается через тепловую часть свободной энергии, т. е. равно производной полной свободной энергии по объему (с обратным знаком)

$$p = - \frac{\partial F}{\partial V} = p_T - \frac{\partial U}{\partial V}. \quad (4)$$

Вторая часть представляет собой упругое давление. Оно является положительным, если тело сжато, и отрицательным — если оно растянуто. Если мы имеем дело с малым изменением объема, то $\frac{\partial U}{\partial V}$ сводится к обычному выражению

$$- \frac{\partial U}{\partial V} = -K \frac{V - V_0}{V_0}. \quad (4a)$$

§ 2. Термодинамическая теория плавления

Сумма упругого и теплового давления выражается функцией от объема, которая при не слишком низких температурах имеет более или менее резко выраженный минимум (см. предыдущую главу).

Было высказано предположение, что то значение объема V , при котором давление проходит через минимум, есть не что иное, как точка плавления тела при данной температуре, — если рассматривать плавление как результат изменения объема; подробные расчеты были сделаны даже для аргона и неона, которые привели к численным результатам, не очень далеким от действительности.

Во избежание недоразумений напомним, что температура плавления имеет определенное значение только для определенного внешнего давления. Меняя это давление (или соответствующий объем), можно менять температуру плавления. Можно обеспечить, в принципе, плавление при любой температуре, хотя бы комнатной, если мы только увеличим в достаточной степени объем. При этом самое тугоплавкое тело должно расплавиться. Тут дело обстоит так же, как и в случае кипения. Любая жидкость может кипеть даже при комнатной температуре, если понизить давление, т. е. увеличить объем. Практически это бывает не всегда возможно, так как для этого требуется применение *отрицательных* давлений. В частности, для вскипания жидкости при очень низких температурах, т. е., в сущности, для разрыва ее (с образованием пузырька пара),

требуется отрицательное давление порядка нескольких тысяч атмосфер.

В упомянутой теории переход в жидкое состояние «точка плавления» характеризуется минимумом p , как функция V , т. е. обращением в нуль модуля всестороннего сжатия K . При дальнейшем возрастании объема он должен стать отрицательным, т. е. тело, вместо того чтобы противодействовать своему сжатию, наоборот, способствует ему. Вот почему точка $K=0$ является механически неустойчивой.

Однако, вопреки этим представлениям, нельзя отождествлять точку $K=0$ с точкой плавления, так как плавление должно начинаться до *наступления механической неустойчивости тела*—совершенно так же, как, согласно теории Ван-дер-Ваальса, происходит кипение жидкости или конденсация пара.

Другими словами, термодинамическая неустойчивость твердого тела наступает раньше, чем механическая неустойчивость, вследствие чего процесс плавления осуществляется *прерывным* образом, подобно переходу из жидкого состояния в газообразное или обратно. Изложенные соображения недостаточны для вычисления температуры плавления (или соответствующего давления); для этого нужно знать не только свойства твердого тела, но и свойства жидкости,— так же как для вычисления температуры кипения жидкости или конденсации пара нужно знать свойства как жидкости, так и пара. Предваряя результаты дальнейшего изложения, отметим, что, с термодинамической точки зрения, жидкости можно трактовать практически как твердые тела, но лишь сильно разрыхленные¹⁾. Однако тепловое движение в жидкости в основном имеет такой же характер, как и в твердых телах. Этот тезис будет в дальнейшем рассмотрен подробно. Приняв его, мы можем сразу сказать, что свободная энергия жидкого состояния выражается таким же образом²⁾, как и свободная энергия твердого состояния. А именно, если в случае твердого состояния она равна

$$F_1 = 3RT \ln v_1 - U(V_1),$$

¹⁾ С тем лишь принципиальным отличием (см. примечание редактора на стр. 233), что кристаллическое твердое тело является анизотропным, а жидкость изотропна. (Прим. ред.)

²⁾ С точностью до «анизотропии». (Прим. ред.)

то в случае жидкого она может быть выражена формулой

$$F_2 = 3RT \ln \nu_2 - U(V_2),$$

где частота колебаний ν и объем V имеют заданные значения ν_1 , V_1 и ν_2 , V_2 соответственно для твердого и для жидкого состояний.

Разность $U(V_2) - U(V_1)$ можно грубо рассматривать как скрытую теплоту плавления (L).

Условие плавления сводится к равенству удельных термодинамических потенциалов обеих фаз (твердой и жидкой); поскольку внешнее давление мы не учитываем, считая его малым или равным нулю, мы можем заменить термодинамический потенциал свободной энергией. Таким образом, условие плавления при данной температуре T определяется равенством

$$F_1 - F_2 = 0.$$

Подставляя сюда предыдущие выражения для F_1 и F_2 , получаем:

$$3RT \ln \frac{\nu_1}{\nu_2} = L. \quad (5)$$

Частота ν_1 , очевидно, для твердого тела больше, чем ν_2 для жидкости, так как межуатомные расстояния в жидкости больше, чем в твердом теле.

Таким образом, температура плавления равна

$$T_{\text{пл}} = \frac{L}{3R \ln \frac{\nu_1}{\nu_2}} = \frac{L}{6 \ln \frac{\nu_1}{\nu_2}},$$

так как $R \cong 2$ калории на градус.

Эта формула очень близка к известному эмпирическому правилу, утверждающему, что температура плавления у разных тел пропорциональна скрытой теплоте плавления. Для того чтобы получить правильные численные значения, нужно, чтобы частота колебаний атомов в жидкости была примерно в два-три раза меньше, чем частота колебаний в твердом теле (что вполне соответствует различию в их модулях сжимаемости).

Что касается скрытой теплоты плавления, то она может быть приближенно оценена, если известно расширение, испытываемое телом при плавлении. Для грубой оценки L мы можем воспользоваться формулой

$$L = U(V_2) - U(V_1) = \frac{1}{2} K \frac{(V_2 - V_1)^2}{V_1}.$$

Умножив числитель и знаменатель на V_1 , получаем:

$$L = \frac{1}{2} K \frac{V_1 (V_2 - V_1)^2}{V_1^2}.$$

Отношение $\frac{V_2 - V_1}{V_1}$ равно приближенно 0,03. Модуль сжимаемости можно считать равным 10^{12} ед. CGS. Если мы хотим вычислить энергию плавления на единицу объема металла, то следует положить $V_1 = 1$. При этом L оказывается равным примерно 10^9 эргов, или 20 малых калорий. Это число довольно близко по порядку величины к тем, которые наблюдаются на опыте.

Вместо деформации всестороннего растяжения или сжатия можно было бы рассмотреть более сложную деформацию, например деформацию сдвига или одностороннего растяжения, которое сводится к комбинации всестороннего растяжения и сдвига. При этом нужно было бы рассчитать свободную энергию тела не как функцию его объема, а как функцию угла поворота φ и, конечно, температуры $F(T, \varphi)$.

Продифференцировав ее по φ , мы получили бы не что иное, как скалывающее напряжение $\frac{\partial F(T, \varphi)}{\partial \varphi}$. При этом вторая производная по φ равна модулю сдвига G , выраженному в функции T и деформации φ :

$$\frac{\partial^2 F(T, \varphi)}{\partial \varphi^2} = G(T, \varphi).$$

Свободная энергия, как функция угла скашивания, также состоит из двух частей: части чисто упругой, которая хорошо известна для малых скашиваний, и части тепловой, обусловленной тем, что частота колебаний атомов (ν) зависит не только от объема тела, но также и от его формы. Если сравнить частоту колебаний атома в кубической решетке и решетке деформированной, то они окажутся разными. Таким образом, свободная энергия будет содержать два члена:

$$F = 3RT \ln \nu + U(\varphi). \quad (6)$$

Дифференцируя ее по φ , мы получим скалывающее напряжение, а дифференцируя второй раз по φ — модуль сдвига. Для скалывающего напряжения получается кривая такого же типа, как и для давления в случае объемного расширения или сжатия, с минимумом в некоторой точке, которая соответствует нулево-

му значению модуля сдвига ($G=0$); при дальнейшем увеличении этот модуль оказывается отрицательным (неустойчивые состояния).

Заметим, что хотя для жидкости $G=0$, однако температуру, при которой G обращается в нуль, неправильно отождествлять с температурой плавления. Плавление, в обычном смысле соответствующее равновесию между твердой и жидкой фазами, характеризуется некоторым соотношением, связанным с обеими фазами — твердой и жидкой, и наступает оно гораздо раньше, чем модуль сдвига на самом деле обращается в нуль.

Таким образом, плавление наступает задолго до того момента, когда кристаллическая решетка становится неустойчивой по отношению к сжатию или сдвигу.

§ 3. Дырочная теория жидкостей

В данной выше схеме процесса плавления мы трактовали жидкость как сильно растянутое твердое тело. Мы видели, однако, ранее, что увеличение расстояния между атомами приводит к тому, что правильное расположение их перестает быть выгодным, т. е. что кристаллическая решетка рушится. Таким образом, процесс плавления можно трактовать как процесс аморфизации. Кстати, не обязательно представлять себе аморфное тело «текучим»; оно может оставаться практически твердым, так что, в принципе, можно было бы представлять себе плавление как *аморфизацию с сохранением твердости*. В обычных условиях это не наблюдается; можно, однако, подобрать условия опыта таким образом, чтобы плавление не сопровождалось сжижением, но представляло собой только аморфизацию.

Выше уже указывалось, что при значительном увеличении объема, характеризующем процесс плавления, нарушается тенденция к правильному расположению атомов. При этом жидкость испытывает местные разрывы, не приводящие, однако, к полному ее разрыву потому, что каждый атом жидкости, теряя связь с одним из соседей (от которого он отрывается), сохраняет связь со всеми остальными.

Поэтому местный разрыв в одном каком-либо направлении оказывается недолгим, он быстро ликвидируется, заменяясь новым разрывом в каком-нибудь другом месте.

Можно себе представить, что в жидком металле содержится множество таких разрывов — местных и кратковременных, которые быстро ликвидируются, причем вместо них появляются новые разрывы. Жидкое тело как бы пронизывает множество зародышевых трещин, которые появляются то здесь, то там и сразу же залечиваются.

Можно себе представить, далее, что дополнительный объем жидкости ($V_2 - V_1$) в основном, по сравнению с объемом твердого тела, соответствует объему этих зародышевых полостей, которые не приводят к разрыву из-за наличия, помимо прямых связей, боковых связей между атомами.

Если сделать моментальный фотографический снимок с расположением атомов, то оно окажется неправильным. В одних местах атомы будут находиться на таких же расстояниях друг от друга, как и в твердом теле при $T=0$; наряду с ними будут, однако, существовать «расширенные» области, содержащие «зародышевые трещинки» или «дырки». Слово «дырка» применяется здесь не в том смысле, который оно имело в применении к вопросу о перемешивании атомов в кристаллической решетке. Кристаллическая решетка представляет собой вполне определенную в геометрическом отношении систему. Понятие дырки в такой решетке также является вполне определенным. Дырка означает там пустой узел, окруженный атомами, которые расположены нормально в соседних узлах (немного сместившихся вследствие отсутствия центрального атома). Здесь же, в случае жидкости, этих правильно расположенных узлов не имеется. Поэтому полость в жидкости не является дыркой в том смысле, в каком она является в случае кристалла. Это — зародышевая трещинка, а не дырка в прежнем смысле слова. Однако для краткости мы также будем называть ее дыркой, условившись в случае жидкости применять этот термин в рассматриваемом новом смысле.

Дополнительный объем жидкости в каждый момент времени можно рассматривать как сумму объемов всех находящихся в ней дырок. Если объем каждой дырки обозначить через v_0 , а число дырок — через N' , то увеличение объема тела при плавлении равняется объему возникающих при этом новых дырок. Мы имеем, таким образом,

$$V - V_0 = v_0 N',$$

где V_0 — истинный объем тела при отсутствии дырок.

Эта «дырочная» теория жидкостей пригодится нам и в дальнейшем: она имеет ряд существенных преимуществ перед обычной теорией, в которой дополнительный или «свободный» объем жидкости считается равномерно распределенным между всеми атомами.

Рассмотрим, прежде всего, вопрос о зависимости числа дырок N' в жидкости от температуры. Можно сказать, что каждая дырка возникает из какой-нибудь нормальной «поры», которая существует в теле. В кристаллической решетке между атомами также имеются поры (междоузлия), и каждое такое междоузлие, расширяясь, может превратиться в дырку. Поэтому естественно сравнить число дырок, фактически существующих, с числом таких пор, или «зародышевых дырок», из которых они могут возникнуть. Число этих пор практически равняется числу атомов. Поэтому естественно сравнивать число дырок с числом атомов N .

Пропорция дырок по отношению к числу атомов может быть вычислена по формуле, аналогичной той, которая была использована нами при вычислении числа дырок в кристаллической решетке, а именно:

$$\frac{N'}{N} = e^{-\frac{U'}{kT}} \quad (7)$$

где U' — энергия, которую нужно затратить для того, чтобы образовать дырку. Предполагая, что эти дырки имеют одинаковые размеры, можно считать работу их образования одинаковой для всех дырок (так же как это делалось в случае кристаллов). Эта работа U' зависит от того давления, которое испытывает жидкость.

Возникновение каждой новой дырки соответствует увеличению объема тела на v_0 . Если жидкость находится под давлением, то для этого требуется дополнительная работа, равная произведению давления p на v_0 . Мы предполагаем, что жидкость практически несжимаема в тех частях, где атомы расположены на нормальных расстояниях, т. е. что увеличение ее объема связано с образованием дырок. Тогда при наличии давления (p) работа, которую нужно затратить на образование дырки, равна

$$U' = U_0 + pv_0, \quad (8)$$

где U_0 представляет собой работу образования дырки при отсутствии внешнего давления.

Таким образом, зависимость свободного объема жидкости от температуры и давления может быть выражена формулой

$$V - V_0 = Nv_0 e^{-\frac{(U_0 + pv_0)}{kT}} \quad (9)$$

Эту формулу можно рассматривать как уравнение состояния жидкости, связывающее ее объем с температурой и давлением с точки зрения «дырочной» теории. Несмотря на внешнее несходство с уравнением Ван-дер-Ваальса, уравнение (9) дает в значительной мере совпадающие результаты. Оно неприменимо в случае очень большого объема жидкости потому, что при переходе жидкости в газ понятие дырок утрачивает не только физический, но и геометрический смысл. Поэтому формула (9) может претендовать на удовлетворительное описание поведения жидкости только до тех пор, пока эта жидкость еще очень далека от критической точки и, в особенности, пока она близка к точке кристаллизации.

Экспериментальным подтверждением «дырочной» теории жидкостей является, между прочим, тот факт, обнаруженный Бриджменом при исследовании поведения жидкостей в условиях очень высоких давлений, что объем жидкости при повышении давления до 2000—3000 *атм* сокращается гораздо быстрее, чем при дальнейшем увеличении давления. Жидкость по отношению к малым давлениям гораздо более сжимаема, чем по отношению к большим давлениям.

Если рассматривать не объем жидкости, а коэффициент сжимаемости

$$\frac{1}{K} = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

как функцию давления, то при малых давлениях он оказывается больше, иногда в 15 раз, чем при давлении 5—6 тыс. *атм*, как это и следует из формулы (9).

Кроме того, было показано, что, хотя коэффициент сжимаемости при обычных (малых) давлениях очень сильно варьирует у различных жидкостей, однако при больших давлениях, порядка нескольких тысяч атмосфер, он оказывается практически одинаковым для разных жидкостей. Таким образом, жидкости становятся при этом как бы твердopodobными, утрачивая ту особую повышенную сжимаемость, которую они имеют при малых давлениях и которая отличает их друг от друга. Это

обстоятельство Бриджмен связывает с представлением о «рыхлости» жидкостей (slack), которую можно трактовать как результат наличия рассматриваемых дырок т. е. локальных и временных разрывов, о которых говорилось выше.

Из уравнения (9) нетрудно вывести выражение для сжимаемости жидкости путем дифференцирования дополнительного объема по давлению при постоянной температуре. Мы получаем при этом

$$\frac{\partial V}{\partial p} = \left[\frac{\partial (V - V_0)}{\partial p} \right] = - (V - V_0) \frac{v_0}{kT}$$

Разделив обе стороны на объем V_0 , мы получим (слева) обратное значение модуля сжимаемости $\frac{1}{K}$.

Таким образом, для модуля сжимаемости жидкости, с точки зрения «дырочной» теории, получается следующее выражение:

$$K = \frac{V_0}{V - V_0} \cdot \frac{kT}{v_0} = \frac{V_0}{V - V_0} \cdot \frac{RT}{V_0} \quad (10)$$

Это выражение до некоторой степени сходно с выражением для давления в случае газа. Напомним, что модуль сжимаемости газа (при постоянной температуре) численно равняется его давлению. Фактический модуль сжимаемости больше в $\frac{V_0}{V - V_0}$ раз, чем газовое давление, которое соответствовало бы тому же самому объему тела. Нетрудно видеть, что давление газа, обладающего плотностью жидкости, имеет порядок $3 \cdot 10^9 \frac{\text{дин}}{\text{см}^2}$, тогда как модуль K в случае жидкостей равен примерно $10^{11} \frac{\text{дин}}{\text{см}^2}$ (при малых давлениях); таким образом, отношение $\frac{V_0}{V - V_0}$ оказывается приблизительно равным 30.

Далее, при помощи того же уравнения (9) можно найти коэффициент теплового расширения жидкостей. Для этого нужно взять производную от V по температуре при постоянном давлении. Дифференцируя (9) по T и деля на V , получаем:

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{(V - V_0)}{V_0} \cdot \frac{U_0}{kT^2}. \quad (11)$$

На первый взгляд может показаться, что α уменьшается с повышением T . В действительности, однако, множитель $\frac{1}{T^2}$ менее

существен, чем показательный множитель в выражении ($V - V_0$), так что на самом деле согласно этой формуле коэффициент расширения должен расти с температурой, что также оправдывается на опыте. Зная этот коэффициент, можно определить энергию образования дырки U_0 .

В случае кристаллов эта энергия имеет порядок скрытой теплоты испарения. В случае жидкостей она должна также иметь порядок скрытой теплоты испарения, поскольку размеры дырки имеют тот же порядок величины, как и объем, приходящийся на один атом.

Можно также вычислить энергию образования дырки в жидкости, исходя из следующего представления. Если в жидкости образуется сферическая полость радиуса r , то ее энергию можно отождествить с поверхностной энергией стенок этой полости, т. е. положить:

$$U_0 = 4\pi r^2 \sigma, \quad (12)$$

где σ — поверхностное натяжение рассматриваемой жидкости.

Полагая $\sigma = 100 \frac{\text{эрг}}{\text{см}}$ и $r = 2 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, получаем:

$$U_0 = 4 \cdot 10^{-13} \text{ эрг.}$$

На связь между поверхностным натяжением и теплотой испарения уже указывалось выше. Можно, далее, вычислить теплоемкость жидкостей и другие величины, исходя из тех же представлений. Мы не будем, однако, останавливаться на более подробном рассмотрении этих вопросов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, 1945, особенно гл. III.
2. И. де Бур, Теория жидкого состояния, УФН 51, 41 (1953).
3. И. З. Фишер, Теория жидкого состояния, УФН 51, 71 (1953).
4. В. И. Данилов, Рассеяние рентгеновских лучей в жидкостях, ОНТИ, 1935.
5. Бриджмен, Новейшие работы в области высоких давлений, ИЛ, 1948; Исследование больших пластических деформаций и разрыва. Влияние высокого гидростатического давления на механические свойства материалов, ИЛ, 1955.
6. М. Борн и Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, 1958.

ГЛАВА XVI

МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ

§ 1. Характер теплового движения атомов в жидкости

Развивая дальше вопрос о строении жидкостей и характере теплового движения в них, разберем сейчас те данные об этом тепловом движении, которые вытекают из изучения *теплоемкости* жидкостей. Опыт показывает, что теплоемкость расплавленных металлов вблизи температуры плавления, измеренная при постоянном давлении, имеет такой же порядок величины, и даже обычно бывает несколько больше, чем теплоемкость тех же металлов в твердом состоянии (вблизи температуры кристаллизации).

Мы уже знаем, что теплоемкость твердого тела при не слишком низких температурах примерно в два раза больше, чем теплоемкость металлического пара (закон Дюлонга и Пти). Это обстоятельство объясняется тем, что в твердом состоянии атомы, находясь под влиянием взаимодействия друг с другом и совершая малые колебания около равновесных положений, имеют не только кинетическую энергию, но и потенциальную энергию, причём кинетическая энергия теплового движения при комнатных температурах та же, что и в газообразном состоянии. Что же касается потенциальной, то та часть потенциальной энергии, которая связана с колебаниями, т. е. которая переходит в кинетическую и в которую переходит кинетическая, — эта часть в среднем равна кинетической энергии. Таким образом, полная энергия тепловых колебаний атомов в твердом теле должна быть в два раза больше, чем полная энергия теплового движения в газе, откуда следует, что и теплоемкость твердого тела должна быть в два раза больше, чем теплоемкость газа, т. е. равняться примерно в ка-

лориям на 1 грамм-атом (при постоянном объеме). Теплоемкость металла при постоянном давлении в действительности несколько больше за счет теплового расширения, которое сопровождается увеличением потенциальной (упругой) энергии. Сейчас нам важно установить, что теплоемкость жидкостей вблизи температуры кристаллизации очень близка к теплоемкости кристаллов. А это значит, если правильно данное выше объяснение закона Дюлонга и Пти, что тепловое движение частиц в жидком состоянии имеет тот же характер малых колебаний около средних равновесных положений, как и в случае твердых тел.

Этим оправдывается то выражение для свободной энергии жидкостей, которым мы воспользовались выше (см. гл. XV, § 2) для вычисления температуры плавления и которое содержит часть, пропорциональную логарифму от частоты колебаний. Ясно, однако, что представление о тепловом движении атомов в жидкостях, как о малых колебаниях, не может быть точным, потому что оно не может быть согласовано с *текучестью* жидкостей, составляющей характерное отличие их от твердых тел (не такое, впрочем, характерное, если вспомнить пластичность твердых тел; см. ниже, в гл. XXII).

Кроме того, с этим представлением несовместимо *перемешивание* частиц жидкости как одинаковых (что можно проследить по методу радиоактивных изотопов), так и различных — при диффузии одной жидкости в другую. Тут полезно вспомнить, что подобное перемешивание имеет место и в твердых телах наряду с диффузией посторонних примесей. Таким образом, в этом отношении между жидкостями и твердыми телами не существует принципиального различия, которое соответствовало бы их различию с точки зрения текучести или твердости¹⁾.

Мы видели выше, что перемешивание атомов в твердом теле (в кристалле) обусловлено тем, что их тепловое движение не всегда ограничивается только малыми колебаниями, но что атомы (или часть атомов), приобретая случайно достаточно большую энергию, срываются из тех положений, около которых они ранее колебались, и переходят в новые положения.

¹⁾ Как уже указывалось выше (см. примечания редактора на стр. 233 и 237), принципиальное отличие твердых кристаллических тел от жидкостей заключается в анизотропии их физических свойств, связанной с упорядоченным распределением узлов кристаллической решетки. (*Прим. ред.*)

На поверхности тела такого рода отрыв от исходного положения равновесия связан с испарением или с переходом в междоузлия, или, наконец, с образованием дырок, которые могут перемещаться по всему телу, обеспечивая фактически перемешивание его атомов.

Вторая — трансляционная — компонента теплового движения, связанная с изменением положений равновесия и намечающаяся уже в твердом состоянии, получает в жидком состоянии значительно большее развитие, чем в твердом. Это проявляется прежде всего в том, что скорость диффузии и скорость перемешивания частиц («самодиффузия») в жидком состоянии гораздо больше, чем в твердом, а также в том, что жидкости обладают *заметной текучестью*.

Мы приведем позже соображения в пользу того обстоятельства, что и твердые тела, помимо пластической деформации, способны также к жидкостному течению, которое мы, однако, практически не замечаем, так как оно маскируется пластической деформацией.

Рассмотрим теперь подробнее вопрос о трансляционной компоненте теплового движения в жидкостях.

Если бы изменение средних положений атомов происходило слишком часто, — если бы, например, около каждого положения атом мог совершить всего лишь одно или полколебания, — то вообще нельзя было бы говорить о колебаниях. Тогда движение атомов напоминало бы тепловое движение в газе, а не в твердом теле.

Но фактически оказывается, что и в жидкости каждая частица проводит в одном и том же положении (точнее, около одного и того же положения равновесия) *значительное время*, — во всяком случае, весьма значительное по сравнению с периодом колебаний. Она совершает около одного и того же среднего положения очень большое число колебаний (сотни, тысячи или миллионы), пока не перейдет из этого положения в какое-нибудь соседнее положение. Вот почему на величине теплоемкости жидкостей (в частности жидких металлов) это кочевание атомов, переход их из одного среднего положения в другое, не сказывается существенным образом. Теплоемкость обусловлена практически лишь тем движением атомов, которое они совершают большую часть времени. Большую же часть времени они колеблются около неизменных положений равновесия, так же как и в твердом теле. Поэтому теплоемкость

их такая же, как и у твердых тел. Сравнительно редкое изменение среднего положения на теплоемкости практически не сказывается, а сказывается только на текучести тела и на перемешивании его атомов.

§ 2. Время оседлой жизни атомов жидкого тела

Рассмотрим, каким образом совершается «кочевание» частиц в жидкости. Этот вопрос затрагивался нами раньше, в связи с перемешиванием атомов в твердом теле, и описывался как *изменение окружения* каждой частицы. Согласно данной выше картине, каждая частица окружена другими и колеблется, как в клетке, в пространстве, которое обрамляется ими. Однако, случайно набрав достаточно большую энергию, интересующая нас частица может вырваться из исходного окружения, прорваться сквозь прутья клетки, образованные соседними атомами, и в результате попасть в новую клетку, образованную новыми соседями.

Эта картина связана с представлением об *активном* состоянии интересующей нас частицы, о повышении ее энергии при всяком акте прорыва из исходного окружения.

Можно, однако, представить себе, что такие переходы осуществляются не при активном, а скорее при *пассивном* участии рассматриваемой частицы. На основании того, что было изложено в предыдущей главе о дырочной теории жидкостей, можно себе представить, что перемещение частиц жидкости осуществляется примерно по той же схеме, по которой осуществляется передвижение атомов в кристаллической решетке согласно дырочному механизму.

В жидкости, так же как и в твердом теле, имеются дырки, возникающие в виде малых полостей или разрывов. Они появляются то там, то тут. Каждый раз, когда где-нибудь появляется дырка, одна из частиц, ее обрамляющих, может без всякого усилия покинуть то окружение, в котором она находилась первоначально, и заполнить эту дырку; другие частицы займут ее место и в результате она окажется в новом окружении.

Таким образом, изменение среднего положения, около которого каждая частица жидкости совершает свои колебания, может осуществляться не за счет увеличения энергии этой частицы, пробивающейся в соседнее, относительно свободное

пространство, а за счет того, что совокупность частиц, примыкающих к данной, набирает избыточную энергию и раздвигается во все стороны, образуя некоторую полость, в которую внедряется интересующая нас частица. При этом исходная полость исчезает, заменяясь новой полостью в соседнем положении.

Так или иначе, но каждая частица не остается длительное время в одном и том же месте; поколебавшись некоторое время около одного и того же положения равновесия, она затем — активным или пассивным образом — перескакивает в соседнее положение равновесия. Движение каждой частицы в жидкости складывается, следовательно, из колебательного движения такого же типа, как и в идеальном твердом теле, чередующегося с переходом из исходного положения в соседнее положение, где она снова совершает ограниченный ряд колебаний, переходя затем в новое положение и т. д. Путь ее представляется зигзагообразной линией, напоминающей траекторию частицы в газе и отличающейся от нее тем, что в каждом «изломе» частица проводит более или менее длительное время, тогда как в газе столкновение происходит почти мгновенно, т. е. частицы не задерживаются при столкновении друг с другом. Эти задержки и представляют собой характерную черту жидкого состояния, приближающую жидкость к твердым телам, с той разницей, что в твердых телах длительность задержки гораздо больше, чем в жидких.

Какова же длительность этих задержек? Сколько времени частица жидкости проводит около одного и того же положения?

Это время мы можем оценить по той же формуле, которую применяли и к кристаллам, а именно:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U}{kT}}, \quad (1)$$

где τ_0 — период колебаний около равновесного положения, а U — энергия активации для рассматриваемого элементарного перехода, т. е. работа, которая должна быть затрачена для того, чтобы обеспечить частице возможность перейти из исходного положения в соседнее. Эту энергию активации можно представлять себе как избыточную кинетическую энергию данной частицы, необходимую для того, чтобы вырваться из исходного окружения, или же как работу, необходимую для

того, чтобы создать элементарную полость, в которую интересующая нас частица могла бы перейти.

В последнем случае энергию U можно определить по формуле

$$U = 4\pi r^2 \sigma, \quad (2)$$

причем r должно иметь порядок 10^{-8} см (σ — поверхностное натяжение рассматриваемой жидкости).

Выше (см. гл. XV, § 3) уже отмечалось, что энергия U должна иметь такой же порядок величины, как скрытая теплота испарения, если размер дырок сравним с размером самих частиц.

В случае простых жидкостей, какими являются расплавленные металлы, размеры дырок должны быть значительно меньше тех, которые приписываются атомам, вместе с их наружными электронами, так как эти электроны коллективизированы, и мы имеем дело с относительно малыми положительными *ионами*. Так как фактически перемещение осуществляется ионами, причем наружные электроны не принимают в нем непосредственного участия, то естественно думать, что и размеры дырок, которые возникают в случае жидких *металлических* тел, значительно меньше, чем в случае тел неметаллических. И действительно, опыт показывает, что энергия активации для диффузии (или течения) жидких металлов гораздо меньше, чем энергия активации для неметаллических жидкостей. В то время как у неметаллических жидкостей энергия активации приблизительно равна скрытой теплоте испарения на одну частицу, в случае металлов эта энергия активации может быть в десятки раз меньше, чем скрытая теплота испарения, т. е. иметь порядок теплоты плавления.

§ 3. Коэффициент самодиффузии и диффузии в жидких телах

Элементарное перемещение атомов, т. е. среднее расстояние δ между соседними положениями равновесия, должно иметь в случае расплавленных металлов такой же порядок величины, как и межуатомные расстояния, т. е. $\delta \approx 10^{-8}$ см.

Средняя скорость блуждания частиц жидкости оказывается равной δ/τ . Коэффициент диффузии или самодиффузии

определяется формулой, которая была уже выведена нами раньше (см. гл. XIII, §§ 3 и 4),

$$D = \frac{\delta^2}{2\tau}. \quad (3)$$

Зависимость его от температуры определяется зависимостью от температуры величины τ , т. е. времени оседлой жизни, которое имеет такой же характер, как и в случае твердого тела.

Мы получаем, таким образом,

$$D = \frac{\delta^2}{2\tau_0} e^{-\frac{U}{kT}}.$$

Разница по сравнению с твердыми телами заключается только в том, что энергия активации в случае жидкостей значительно меньше, чем у твердых тел. Это объясняется гораздо большей рыхлостью жидкостей, относительно большой величиной их свободного объема. Коэффициент диффузии в жидкостях выражается сотыми долями квадратного сантиметра в сутки, т. е. имеет порядок $10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$, причем он не очень сильно варьирует для разных жидкостей, тогда как в случае твердых тел он может варьировать очень сильно, и при комнатной температуре оказывается очень малым, например 10^{-7} — $10^{-8} \text{ см}^2/\text{сутки}$. Коэффициент $\frac{\delta^2}{2\tau_0}$ может быть вычислен совершенно так же, как и в случае твердых тел, и оказывается равным $10^{-3} \text{ см}^2/\text{сек}$ или $\sim 10^2 \text{ см}^2/\text{сутки}$.

Второй множитель $\left(e^{-\frac{U}{kT}}\right)$ имеет порядок 0,01—0,0001 для комнатной температуры.

Это значит, что каждый атом совершает примерно 100—10 000 колебаний около одного и того же положения, прежде чем переменить место. Поэтому на теплостойкости эта постоянная смена места не отражается.

В связи с изложенным следует отметить следующий любопытный факт, относящийся к диффузии примесей в жидкостях. В случае твердых тел коэффициент диффузии различных примесей в одном и том же теле (например различных присадок к данному металлу) оказывается существенно различным. Он зависит не только от среды, в которой происходит диффузия, но и от природы примеси, причем изменение его связано с из-

менением энергии активации. В случае твердых тел эта энергия активации имеет порядок скрытой теплоты испарения. Она особенно велика для самодиффузии, т. е., например, для диффузии атомов радиоактивных изотопов. Чем больше различие между атомами примеси и атомами основного вещества, тем, как правило, меньше энергия активации. Во всяком случае, она различна для атомов разных примесей.

В жидкостях эта энергия активации очень мало зависит от природы атомов примеси. Для различных примесей она оказывается примерно одинаковой, т. е., следовательно, такой же, как и для частиц самой жидкости.

С этим можно связать следующее интересное наблюдение Бугакова, относящееся к диффузии различных примесей в одном и том же твердом металле. Если отложить $1/T$ по оси абсцисс и $\lg D$ по оси ординат, то для каждого вещества получается наклонная прямая (рис. 62). При повышении температуры коэффициент диффузии увеличивается. Для разных

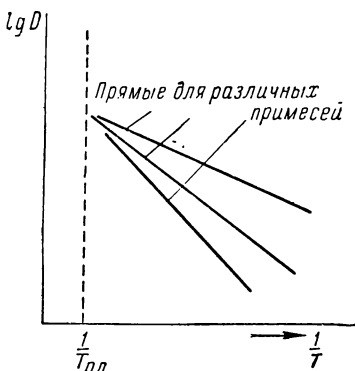


Рис 62.

примесей, диффундирующих в одном и том же твердом металле, получаются прямые с разными наклонами. При этом, как показал Бугаков, они веером сходятся в точке плавления основного металла, т. е. при температуре плавления коэффициенты диффузии различных примесей становятся практически одинаковыми. Естественно, что они оказываются одинаковыми в расплаве.

Это обстоятельство является аргументом в пользу дырочного механизма процесса перемещения атомов жидкости. В самом деле, если бы переход атома какой-либо примеси с места на место являлся результатом его собственных усилий, энергия активации существенным образом зависела бы от взаимодействия этого атома с атомами основного вещества. Этого в действительности не наблюдается: энергия активации не зависит от природы атомов примеси. Эта независимость объясняется непосредственно с точки зрения дырочной теории. Для того

чтобы, согласно этой теории, какой-либо атом мог переместиться, нужно чтобы вблизи него образовалась полость примерно атомных (или ионных) размеров, причем в образовании этой полости главную роль играют атомы основного вещества, а не атом примеси. Поэтому энергия, необходимая для образования этой полости, не зависит существенным образом от природы примеси.

В пользу «дырочной» концепции диффузионного механизма говорит также и сопоставление теоретического выражения для коэффициента вязкости, к рассмотрению которого мы сейчас перейдем, с формулой, найденной эмпирически Бачинским, в которой фигурирует свободный объем жидкости.

§ 4. Подвижность постороннего атома в жидкости

Необходимо отметить, что самая постановка вопроса о происхождении вязкости жидкостей является по существу неправильной. Объяснять надо не вязкость жидкостей (по крайней мере, поскольку речь идет о жидкостях при температуре, не очень далекой от температуры кристаллизации), а обратное ей свойство, именно *текучесть*, которая отличает жидкость от твердого тела. Жидкость по своей структуре, характеру теплового движения, теплоемкости, наконец по плотности ближе к твердому телу, чем к газу. Конечно, при повышении температуры сходство с твердым телом уменьшается, а сходство с газом увеличивается. Но при обычных условиях, когда жидкость сохраняет значительную плотность, она все же гораздо более похожа на твердое тело, чем на газ. При таких условиях нужно выяснить, почему жидкость, в противоположность твердому телу, обладает *текучестью*¹⁾.

Заметим, что в случае газа понятие вязкости не имело бы смысла, если бы молекулы не сталкивались друг с другом. Поэтому в случае газа мы ставим вопрос о происхождении вязкости, отыскивая ответ на него в молекулярных столкновениях. Но в жидкости, так же как и в твердом теле, молекулы находятся в непрерывном взаимодействии, притом настолько

¹⁾ Текучесть твердых тел, обусловленную пластической деформацией их, мы здесь не рассматриваем, так как она имеет в принципе *атермический* характер (см. ниже, гл. XXII).

сильном, что в случае твердых тел текучесть практически отсутствует, т. е. твердое тело меняет свою форму только обратимым (упругим) образом. В случае же жидкости изменение формы под влиянием внешних сил имеет необратимый характер и происходит весьма быстро, при относительно малом сопротивлении.

Таким образом, проблема заключается в том, чтобы объяснить *текучесть* жидкостей и найти меру этой текучести.

Причину текучести жидкостей естественно связать с относительным простором в расположении частиц, который отличает жидкость от твердого тела. Увеличение объема на 3% создает чрезвычайно большой простор, обеспечивая возможность относительного перемещения частиц, имеющего место в гораздо более слабой мере и в твердом теле.

Для количественной оценки текучести жидкости нужно решить сначала вспомогательную задачу о подвижности постороннего атома или атома той же жидкости (например того же расплавленного металла) среди других. Для того чтобы определять эту подвижность, нужно представить себе, что избранный нами атом находится под действием каких-то внешних сил, которые не действуют на окружающие атомы. В случае неметаллических тел такое положение вещей можно было бы создать зарядением одного из атомов при наличии внешнего электрического поля.

Для решения этой вспомогательной задачи мы несколько схематизируем ее.

Представим себе, что движение атома может совершаться только по прямой линии (на самом деле оно совершается по зигзагообразной линии). Совершив элементарное перемещение, т. е. пройдя один «шаг» ($=\delta$ см) вправо или влево, он делает длительную остановку (рис. 63). Движение атома рассматривается так, как если бы оно происходило под влиянием некоторого потенциального профиля, состоящего из ямок и барьеров, так же как при рассмотрении движения дислоцированного атома по междоузлиям. Минимум потенциальной энергии соответствует положению устойчивого равновесия, около

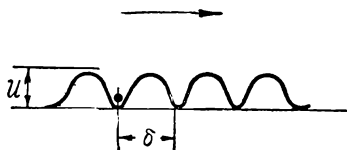


Рис. 63.

которого атом совершает колебания. Набрав достаточное количество энергии, он перескакивает из исходной ямки в соседнюю. Здесь он опять колеблется некоторое время, после чего, набрав избыточную энергию, он снова перепрыгивает либо в том же направлении, либо в противоположном. Вероятности того, что, набрав достаточную энергию, равную (или большую) энергии активации, он перейдет направо или налево, одинаковы и равны $1/2$. Так обстоит дело в том случае, когда атом не испытывает внешних сил. Предположим теперь, что, помимо сил, зависящих от других атомов, он испытывает внешнюю силу F , направленную направо. Как будет проявляться действие этой внешней силы? В то время, когда атом совершает колебания в одной из ямок, внешняя сила особенного эффекта производить не будет; она должна лишь немного сместить вправо положение равновесия. Однако в момент переселения атома из одного положения в другое влияние этой силы будет иметь решающее значение. Набрав случайно энергию активации, необходимую для того, чтобы достигнуть вершины одного из соседних потенциальных барьеров, атом при наличии внешней силы будет перемещаться преимущественно в направлении этой силы, в нашем случае — направо.

Направление его движения случайным образом зависит от характера движения всех остальных атомов; однако в среднем направление действующей силы оказывается наиболее вероятным. В результате рассматриваемый атом будет преимущественно перемещаться направо со средней скоростью $\bar{v}$, прямо пропорциональной силе F , т. е.

$$\bar{v} = qF, \quad (4)$$

где q — коэффициент пропорциональности, называемый «подвижностью» атома.

Энергию активации, которую атом должен приобрести, чтобы изменить свое первоначальное положение, он при переходе на новое место сразу же отдает окружающим атомам вместе с относительно небольшой дополнительной энергией, равной работе, совершаемой при этом внешней силой.

Для того чтобы учесть количественным образом влияние внешней силы на перемещение атома, необходимо включить ее потенциальную энергию в потенциальный рельеф, обусловленный внутренними силами.

Потенциальную энергию внешней силы можно представить в виде произведения

$$U_e = -Fx,$$

где x — координата в направлении действия силы; графически (рис. 64) эта энергия изображается прямой линией с наклоном, равным F . Нулевую точку мы выбираем произвольно.

Суммарный потенциальный рельеф, обусловленный действием как внутренних сил, так и внешней силы, получает при этом вид, изображенный на рис. 65.

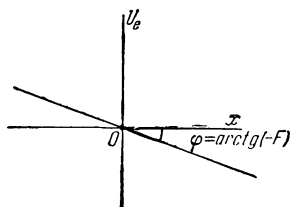


Рис. 64.

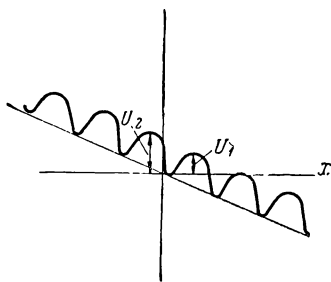


Рис. 65.

Особенностью этого нового измененного рельефа является его *асимметрия*. Дополнительная энергия U_1 , которую атом должен приобрести, чтобы из данной «нулевой» ямки перейти в следующую ямку, расположенную направо от нее, меньше дополнительной энергии U_2 , необходимой для перехода налево. Другими словами, энергия активации для перемещения в направлении действия силы уменьшается, а для перемещения в направлении противоположном, наоборот, увеличивается.

Разность энергии активации для перехода направо и налево, очевидно, равна работе внешней силы на соответствующем участке, который имеет длину, равную расстоянию между соседними ямками или барьерами, т. е.

$$U_2 - U_1 = F\delta,$$

а каждая из этих величин в отдельности отличается от величины, соответствующей отсутствию внешней силы, на $\pm \frac{1}{2} F\delta$:

$$U_1 = U - \frac{F\delta}{2}; \quad U_2 = U + \frac{F\delta}{2}. \quad (5)$$

При отсутствии внешней силы длительность жизни атома в одном и том же положении равновесия определялась формулой

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{U}{kT}}.$$

При этом отношение $\frac{dt}{\tau}$ представляло собой вероятность того, что за время dt атом выскочит из исходной ямки и перескочит направо или налево. Вероятность того, что, выскочив из данной ямки, он перескочит именно направо или, наоборот, налево, равна $\frac{dt}{2\tau}$, т. е. половине этой величины. Асимметрию обоих барьеров, обусловленную внешней силой, можно учесть, заменяя время τ временами τ_1 и τ_2 , связанными с U_1 и U_2 так же, как τ связано с U . Вероятность того, что атом за время dt перескочит направо или же налево, выразится при этом формулами

$$\frac{1}{2} \frac{dt}{\tau_1} = \frac{1}{2} e^{-\frac{U_1}{kT}}, \quad \frac{1}{2} \frac{dt}{\tau_2} = \frac{1}{2} e^{-\frac{U_2}{kT}}$$

Вероятное перемещение за время dt равняется, очевидно, произведению δ на разность этих вероятностей

$$\delta \frac{dt}{2} \left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2} \right) = \bar{v} dt,$$

где $\bar{v}$ — средняя скорость этого перемещения.

Таким образом,

$$\bar{v} = \frac{\delta}{2} \left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2} \right). \quad (6)$$

Теперь нам остается сделать простые преобразования, чтобы получить окончательный результат. Пользуясь выражением для τ_1 и τ_2 , можно переписать формулу (6) следующим образом:

$$\bar{v} = \frac{\delta}{2\tau_0} \left(e^{-\frac{U_1}{kT}} - e^{-\frac{U_2}{kT}} \right) = \frac{\delta}{2\tau_0} e^{-\frac{U}{kT}} \left(e^{+\frac{F\delta}{2kT}} - e^{-\frac{F\delta}{2kT}} \right)$$

Если внешняя сила не слишком велика, так что произведение ее на δ мало по сравнению с kT (или, вернее, с $2kT$), обе показательные функции можно разложить в ряд, ограничившись членами нулевого и первого порядка. Это дает:

$$\bar{v} = \frac{\delta}{2\tau_0} e^{-\frac{U}{kT}} \cdot \frac{F\delta}{kT} = \frac{\delta^2}{2\tau_0 kT} F = qF,$$

т. е. средняя скорость $\bar{v}$ оказывается прямо пропорциональной силе F [ср. формулу (4)]; при этом коэффициент подвижности равен

$$q = \frac{\delta^2}{2\tau \cdot kT}. \quad (7)$$

Здесь $\frac{\delta^2}{2\tau} = D$ — коэффициент диффузии, так что

$$q = \frac{D}{kT}. \quad (7a)$$

Таким образом, подвижность каждого атома оказывается прямо пропорциональной коэффициенту диффузии. Зависимость от температуры подвижности в основном такая же, как и коэффициента диффузии.

§ 5. Текучесть (вязкость) жидкостей

Формула (7a) может быть применена к расчету электропроводности ионных кристаллов, ионных жидкостей и растворов электролитов, т. е. во всех тех случаях, когда приходится иметь дело с заряженными ионами. Мы применим ее теперь к расчету *текучести* жидкостей.

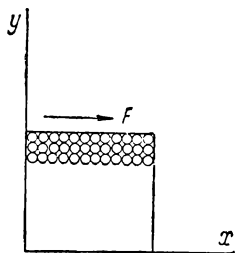


Рис. 66.

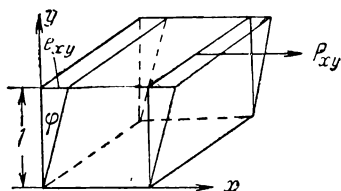


Рис. 67.

Для этого, прежде всего, необходимо составить себе более ясную картину того механизма, с помощью которого осуществляется течение жидкости.

Рассмотрим массу жидкости в виде прямоугольного параллелепипеда (рис. 66).

Предположим, что сила тяжести отсутствует. Для того чтобы такое тело потекло, нужно приложить к верхней его поверхности некоторую силу, параллельную этой поверхности (рис. 67). Если рассматривать твердое тело, то оно при этом

не потечет, а испытает лишь упругую деформацию сдвига, сопровождающуюся появлением упругой силы, которая уравнивает приложенную силу.

Переходя к жидкости, рассмотрим действие на каждый атом верхнего слоя внешней силы F в касательном направлении (рис. 67).

Каждый из этих атомов находится в окружении атомов, которые колеблются около своих положений равновесия. Поэтому, хотя все они испытывают внешнюю силу F , эта сила действует эффективным образом лишь на те атомы, которые находятся «в стадии переселения». В этом заключается несущественное отличие данного случая от рассмотренного в предыдущем параграфе.

Те атомы, которые «не активированы», продолжают в присутствии внешней силы колебаться около положений равновесия, которые лишь незначительно смещаются; фактически же могут перемещаться только активированные атомы, которых очень мало. Каждый такой активированный атом, случайно набравший достаточно большую энергию, окружен неактивированными. Поэтому его движение будет происходить так же, как если бы на окружающие атомы внешние силы не действовали.

Перемещение верхнего слоя атомов по отношению к следующему слою осуществляется не путем ровного, согласованного течения; оно состоит из отдельных спорадических перескоков верхних атомов. В течение каждого небольшого промежутка времени (dt) активированные атомы перескакивают с одного места на соседнее, преимущественно вправо, в то время как остальные (неактивированные) атомы продолжают сидеть на своих местах. Эти перескоки происходят прерывным образом, но при рассмотрении длительных промежутков времени получается впечатление непрерывного перемещения верхнего слоя по отношению к следующему слою.

Что касается следующего слоя, то сила F передается ему (подобно давлению) так, что этот слой находится в таких же условиях, как и верхний слой. Благодаря этому он, неся на себе верхний слой атомов, будет перемещаться вместе с ними по отношению к следующему слою (к третьему) так же, как первый слой перемещается по отношению ко второму. Таким образом, каждый слой будет перемещаться по отношению к нижележащему слою со скоростью qF .

Необходимо отметить, что такое перемещение будет происходить лишь в том случае, если сила *длительно* действует в одном и том же направлении. Если время t , в течение которого эта сила действует, мало по сравнению со временем оседлой жизни τ , то никакого течения не получится. В случае практически мгновенной силы тело *не успеет потечь* потому, что за время действия этой силы заметного перемещения атомов не произойдет. Следовательно, кратковременное действие силы сводится к простой упругой деформации; каждый атом сместится около своего положения равновесия, но из исходной ямки не «выпрыгнет». Текучесть тела не успеет проявиться, и тело будет вести себя, как *твердое*.

Поведение тела по типу твердого тела, обладающего упругостью, или по типу жидкого тела, обладающего текучестью, не вытекает, таким образом, из его собственных свойств, но имеет *относительный* характер, зависящий от характера изменения силы во времени.

Время оседлой жизни частиц в случае большинства жидкостей и, в частности, жидких металлов имеет порядок 10^{-10} сек, т. е. чрезвычайно мало. Поперечные упругие колебания в такой жидкости могут быть вызваны только такими силами, период колебаний которых меньше 10^{-10} сек.

Для некоторых других жидкостей, с более сложной структурой, это время оседлой жизни τ может быть равно доле секунды, секунде, столетию и даже многим тысячелетиям — в зависимости от температуры; в последнем случае сила, действующая на такое тело даже в течение одного тысячелетия, не вызывает его течения.

Совершенно аналогичную «двойственность» обнаруживают твердые и жидкие тела, содержащие подвижные ионы по отношению к электрическому полю. Последнее вызывает, с одной стороны, смещение временных положений равновесия противоположных ионов в противоположные стороны, т. е. диэлектрическую поляризацию тела, определяющую его диэлектрическую проницаемость; с другой стороны, то же самое поле, действуя на активированные ионы обоих типов, вызывает систематическое перемещение их в противоположные стороны, т. е. электрический ток. Таким образом, одно и то же тело является, с электрической точки зрения, одновременно и диэлектриком и проводником электричества. При этом в быстропеременных полях, с периодом меньшим, чем время оседлой жизни ионов,

оно ведет себя как диэлектрик, лишенный электропроводности, а по отношению к медленно меняющимся (и, в частности, постоянным) полям — как проводник. Проводимость его соответствует текучести жидкости $(1/\eta)^1$, а диэлектрическая проницаемость ϵ (точнее, $\epsilon - 1$) — обратному значению модуля сдвига $(1/G)$.

§ 6. Вычисление коэффициента вязкости жидкостей

После этих разъяснений мы можем перейти к выводу выражения для коэффициента вязкости жидкости η .

Возвращаясь к рассмотренной выше картине, можно сказать следующее: каждый слой атомов движется по отношению к нижележащему слою со средней скоростью $\Delta v = qF$.

Проведем ось x в направлении этого движения, а ось y — перпендикулярно к нему, в направлении изменения скорости (рис. 67).

Заменяя разность скоростей Δv дифференциалом $\frac{\partial v_x}{\partial y} \delta$, получаем:

$$\Delta v = \frac{\partial v_x}{\partial y} \delta = qF.$$

Рассмотрим силу, действующую на единицу поверхности тела, и обозначим ее через P_{xy} . Она равна произведению силы F на число атомов, приходящихся на единицу площади,

$$P_{xy} = \frac{F}{\delta^2} \text{ или } F = P_{xy} \delta^2.$$

Мы имеем, следовательно,

$$\frac{\partial v_x}{\partial y} \delta = qP_{xy} \delta^2,$$

или, после сокращения,

$$\frac{\partial v_x}{\partial y} = q\delta P_{xy}. \quad (8)$$

Мы получили закон вязкого течения жидкости, установленный еще Ньютоном, причем коэффициент текучести равен $q\delta$.

¹⁾ Здесь η означает коэффициент вязкости жидкости, являющийся мерой скорости выравнивания макроскопического движения в жидкости. (Прим. ред.)

Закон вязкого течения обычно пишется в другом виде, в котором не градиент скорости выражается через напряжение, а, наоборот, напряжение выражается через градиент скорости.

Это напряжение называется вязким напряжением и равняется коэффициенту вязкости η , умноженному на градиент скорости, т. е.

$$P_{xy} = \eta \frac{\partial v_x}{\partial y}$$

Сравнивая это равенство с предыдущим, получаем:

$$\eta = \frac{1}{q\delta},$$

или, так как согласно (7а) $q = \frac{D}{kT}$, то

$$\eta = \frac{kT}{D\delta} \quad (9)$$

Таким образом коэффициент вязкости обратно пропорционален коэффициенту диффузии, а текучесть прямо пропорциональна коэффициенту диффузии, о чем уже говорилось выше.

Если вспомнить выражение для коэффициента диффузии как функции температуры

$$D = \frac{\delta^2}{2\tau_0} e^{-\frac{U}{kT}}$$

то для коэффициента вязкости получается следующая окончательная формула:

$$\eta = \frac{2\tau_0 \cdot kT}{\delta^3} \cdot e^{\frac{U}{kT}} \quad (10)$$

В этой формуле фигурирует та же самая энергия активации U , которая определяет зависимость коэффициента диффузии от температуры.

Функция $e^{\frac{U}{kT}}$ с повышением температуры убывает. Правда, формула (10) содержит другой множитель, который пропорционален температуре и который должен обеспечить возрастание η с T . Но изменение этого члена имеет второстепенное значение, по сравнению с изменением экспоненциального члена, до тех пор, пока температура не слишком высока. Если температура становится настолько высокой, что экспоненциальный член оказывается порядка единицы, т. е. kT оказывается больше, чем U , то это значит, что атомы уже практически не задерживаются

при переходе с места на место и перемещение их приобретает такой же характер, какой оно имеет в газах. При таких условиях вязкость жидкости начинает возрастать с повышением температуры, так же как в случае газов. Но пока $\frac{U}{kT}$ в несколько раз больше единицы, т. е. пока множитель $e^{\frac{U}{kT}}$ имеет порядок сотен или тысяч, предэкспоненциальный множитель не играет роли и вязкость жидкости с повышением температуры уменьшается.

Опытные данные находятся в согласии с этим результатом. Они резюмируются формулой

$$\eta = C \cdot e^{\frac{U}{kT}},$$

где C можно считать практически постоянной величиной. При этом любопытно то обстоятельство, что коэффициент диффузии *разных* примесей в одной и той же жидкости имеет вид

$$D = A \cdot e^{-\frac{U}{kT}}$$

с одной и той же энергией активации U , характеризующей температурную зависимость вязкости этой жидкости (см. выше).

В связи с этим следует отметить тот факт, что электропроводность различных жидких растворов обратно пропорциональна вязкости растворителя. Так и должно быть, потому что вязкость растворителя определяется той энергией активации, которая характеризует подвижность в этом растворителе своих или чужих частиц. Таким образом, по всем этим показателям изложенное представление согласуется с опытными данными. Более того, вычисленное значение предэкспоненциального множителя в (10) находится в удовлетворительном согласии с опытными данными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, М.—Л., 1945, см. в особенности гл. IV.
2. И. З. Фишер, Теория жидкого состояния, УФН, **51**, 71 (1953).
3. И. В. Радченко, Строение жидких металлов, УФН, **51**, 71 (1953).
4. В. И. Данилов, УФН **14**, 449 (1934).
5. В. И. Данилов, Строение и кристаллизация жидкостей, Изд. АН УССР, 1956.
6. Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии, Сборник, Изд. КГУ, 1954.

ГЛАВА XVII

РАЗЛИЧНЫЕ СОПОСТАВЛЕНИЯ И ПРИЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ

§ 1. Сопоставление результатов предыдущей теории с формулой Бачинского

В 1913 г. московский физик Бачинский дал простую эмпирическую формулу для вязкости жидкостей, смысл которой заключается в том, что вязкость жидкости зависит, по существу, не от давления и не от температуры, а только от объема, точнее, от свободного объема жидкости, т. е. того «простора» в движении молекул, которым обеспечивается возможность их перемещения по отношению друг к другу.

Формула Бачинского имеет следующий вид:

$$\eta = \frac{c}{V - V_0}, \quad (1)$$

где V_0 — минимальный объем жидкости, который получается при максимальном сжатии ее. Температура сюда не входит. Она может входить только через объем, поскольку объем является функцией давления и температуры $V(p, T)$.

Точные измерения Бриджмена при высоких давлениях показали, что эта формула не может претендовать на абсолютную точность и что при высоком давлении наблюдаются отступления, которые могут быть сведены к тому, что коэффициент c сам зависит от температуры; все же, однако, она довольно хорошо оправдывается на опыте при не слишком высоких давлениях.

Формула Бачинского, на первый взгляд, не имеет ничего общего с данной нами в прошлой главе формулой

$$\eta = A \cdot e^{\frac{U}{kT}}, \quad (2)$$

где

$$A = \frac{\tau_0 k T}{\xi^3}. \quad (2a)$$

В действительности, однако, формулы (1) и (2) представляются эквивалентными с точки зрения дырочной теории жидкостей, о которой говорилось выше.

Уравнение состояния жидкости, основанное на дырочной теории, согласно формуле (9) гл. XV, имеет вид

$$V - V_0 = N v_0 e^{-\frac{U}{kT}}, \quad (3)$$

где U — энергия образования дырки, а v_0 — объем одной дырки.

Подставляя разность $V - V_0$ из формулы (3) в формулу Бачинского, получаем для коэффициента вязкости выражение

$$\eta = \frac{c}{N v_0} e^{\frac{U}{kT}}, \quad (4)$$

совпадающее по форме с (2).

То обстоятельство, что вязкость зависит не только от температуры, но также от давления, обуславливается тем, что энергия активации U сама зависит от давления (см. формулу (8) гл. XV)

$$U = U_0 + p v_0.$$

Таким образом, зависимость вязкости от температуры и давления выражается формулой

$$\eta = \frac{c}{N v_0} \cdot e^{\frac{p v_0}{kT}} \cdot e^{\frac{U_0}{kT}} \quad (4a)$$

Приблизительное совпадение обеих формул (Бачинского и автора) является дополнительным аргументом в пользу дырочной теории жидкого состояния, которой так хорошо объясняется рыхлость жидкостей при не слишком высоких давлениях.

Наличие в (4a) множителя $e^{\frac{p v_0}{kT}}$ объясняет также наблюдаемую на опыте зависимость вязкости жидкостей от давления.

Вязкость жидкости при давлении p оказывается равной

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{p v_0}{kT}}, \quad (5)$$

где η_0 обозначает вязкость жидкости при давлении, равном нулю, и при той же самой температуре.

Зависимость вязкости от давления в случае расплавленных металлов проявляется в очень слабой степени. Даже при давлении порядка сотен тысяч атмосфер вязкость расплавленных металлов еще остается близкой к вязкости их при атмосферном давлении.

Но в случае более сложных жидкостей (органических и неорганических) зависимость вязкости от давления выражена чрезвычайно резко. С повышением давления до 40 000 *атм* вязкость некоторых масел увеличивается в миллионы и даже миллиарды раз: они, как говорится, «густеют».

С точки зрения рассматриваемой теории эта чувствительность масел к давлению объясняется большой величиной объема v_0 , которым обладают соответствующие дырки.

В случае металлов эти дырки, обеспечивающие возможность перемещения положительных ионов, очень малы по отношению к размерам атомов. Такие маленькие дырки достаточны для того, чтобы положительный ион мог проскочить через промежуток между окружающими его ионами. В случае же неметаллических жидкостей, в особенности в случае жидкостей со сложными молекулами, дырки имеют относительно большую величину, и поэтому зависимость вязкости этих жидкостей от давления проявляется гораздо более резким образом, чем в случае металлов. Для этих более сложных жидкостей увеличение объема при плавлении оказывается также значительно большим, чем у металлов, что также объясняется относительной малостью дырок в последнем случае.

Соответственно этому в случае металлов относительно мала энергия активации U и время оседлой жизни атомов $\tau = \tau_0 e^{\frac{U}{kT}}$, тогда как для сложных жидкостей, которые обнаруживают значительно большую вязкость, и притом резко возрастающую с повышением давления, время τ оказывается значительно большим.

Чем меньше вязкость жидкости, тем быстрее осуществляется ее перестройка. Для очень же вязких жидкостей кристаллизация может *не успеть* произойти, если охлаждение проводить достаточно быстро. В случае подобных жидкостей время τ даже при температурах, близких к температуре кристаллизации, может быть настолько велико, что при дальнейшем охлаждении жидкости она не успевает закристаллизоваться (потому что кристаллизация требует некоторой перестройки час-

тиц, а скорость этой перестройки определяется временем τ , (см. ниже, гл. XX).

В принципе можно было бы осуществить подобное переохлаждение расплавленной жидкости и в случае расплавленных металлов. Однако в этом случае время оседлой жизни атома (τ) при температуре кристаллизации настолько мало, что при тех скоростях охлаждения, которые технически осуществимы, добиться значительного переохлаждения расплавленного металла и приостановки кристаллизации оказывается невозможным.

В тех случаях, когда, благодаря большой вязкости такое переохлаждение оказывается возможным, можно получить жидкость, имеющую аморфную структуру, как ей и полагается, но практически *твердую*. Такими практически твердыми телами являются при комнатных температурах стекла, смолы и другие «стеклообразные» тела. Это — твердые жидкости. Такое наименование на первый взгляд кажется внутренне противоречивым, однако на самом деле никакого противоречия здесь нет. Основным признаком жидкого состояния является *аморфность*, а не текучесть¹⁾. Этот основной признак сохраняется у переохлажденных жидкостей. Впрочем, они сохраняют и текучесть, однако эту текучесть мы наблюдаем лишь в том случае, если соответствующие тела подвергаются длительному действию внешних сил постоянного направления.

§ 2. Релаксационная теория упругости аморфных тел

Мысль о возможности и необходимости в случае аморфных тел объединения свойств текучести и твердости была высказана, в феноменологической форме, еще Максвеллом в 1868 г. На этом принципе им была построена «релаксационная» теория упругости, которую мы сейчас вкратце рассмотрим.

Представим себе идеально-упругое тело, т. е. такое тело, которое может испытывать только упругие деформации, но не может течь. Возьмем его в виде кубика со стороной, равной единице, приложим к верхней грани скалывающее напряжение P_{xy}

¹⁾ Основным признаком твердого (кристаллического) тела является его анизотропность, т. е. дальний порядок в расположении атомов (ионов) в кристаллической решетке. Конечно, в реальном кристалле всегда имеются статические и динамические нарушения этого порядка, и поэтому он отнюдь не является идеальным. (Прим. ред.)

и рассмотрим обусловленную им деформацию (см. гл. XVI, рис. 67). Деформация эта сводится к скашиванию, характеризующемуся углом φ , на который поворачиваются ребра куба в плоскости xy . Этот угол φ равен отношению напряжения P_{xy} к модулю сдвига G :

$$\varphi = \frac{P_{xy}}{G}. \quad (6)$$

В теории упругости этот угол обозначается символом e_{xy} . При этом он численно равен перемещению верхней грани, если нижняя грань закреплена неподвижно.

Предположим, что рассматриваемое твердое тело расплавилось, и не будем принимать во внимание силу тяжести, которая стремится расплющить его на поверхности, на которой оно раньше покоилось. Будем рассматривать только силу, которая удерживает нижнюю грань, и силу, которая тянет направо верхнюю. Как будет вести себя такое тело, если представить себе, что в расплавленном состоянии оно неспособно испытывать упругие деформации? В этом случае мы скажем, что тело потечет, причем в нем установится градиент скорости, равный

$$\frac{\partial v_x}{\partial y} = \frac{d\varphi}{dt} = \frac{P_{xy}}{\eta}, \quad (7)$$

где η — коэффициент вязкости.

Мы получаем, таким образом, два предельных случая поведения тела. В первом случае, соответствующем идеально-твердому или идеально-упругому телу, деформация φ пропорциональна напряжению, причем коэффициентом пропорциональности является обратное значение модуля сдвига, т. е. $\varphi = \frac{P}{G}$.

Второму типу поведения соответствует вязкая жидкость, характеризующаяся соотношением $\frac{d\varphi}{dt} = \frac{P}{\eta}$. Те аморфные тела, с которыми нам приходится иметь дело в природе, не являются ни идеально-твердыми, ни текучими. Они соединяют в себе упругие свойства и вязкие свойства, или твердость, которая характеризуется наличием упругого сопротивления сдвигу, и текучесть, которая характеризуется вязким сопротивлением течению.

Каким же образом можно в одном и том же теле сочетать свойства обоого рода? Не вдаваясь в механизм такого соче-

тания, на первый взгляд противоестественного, Максвелл попытался его осуществить чисто формальным образом, выбрав для этого простейший в математическом отношении путь. Этот путь сводится к тому, что полная деформация рассматриваемого тела, вызываемая данной силой, складывается из двух частей: из упругой части и из вязкой части или, если угодно, из «твердой» и из «жидкой».

Для того чтобы получить результирующую деформацию как функцию силы, нужно в первом из предыдущих уравнений заменить φ на φ_1 , а во втором — на φ_2 , считая, что эти уравнения определяют обе компоненты деформации — упругую и текучую.

Так как во второе уравнение входит производная деформации по времени, а нам нужно сложить обе деформации, то нужно первое уравнение продифференцировать по времени. Мы получаем при этом два уравнения:

$$\frac{d\varphi_1}{dt} = \frac{1}{G} \cdot \frac{dP}{dt}; \quad \frac{d\varphi_2}{dt} = \frac{1}{\eta} \cdot P \quad (8)$$

Складывая эти два уравнения и вводя результирующую деформацию $\varphi = \varphi_1 + \varphi_2$, получаем:

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{1}{G} \frac{dP}{dt} + \frac{P}{\eta}. \quad (9)$$

Это уравнение и выражает собой сущность теории Максвелла. Оно описывает тело, которое является одновременно и твердым и жидким; которое может одновременно оказывать и упругое сопротивление и вязкое сопротивление; в котором деформация складывается из упругой части, пропорциональной силе, и из части текучей, которая характеризуется тем, что производная ее по времени пропорциональна силе.

Рассмотрим поведение такого упруго-текучего или «твердо-жидкого» тела в некоторых простейших случаях. Предположим, что тело испытало какую-то деформацию и что дальнейшее деформирование его внезапно прекратилось.

В момент остановки деформации в случае идеально-жидкого тела сила P сразу обратилась бы в нуль, в случае же идеально-твердого тела она сохранила бы постоянное значение, равное $G\varphi_0$.

Как же должна меняться сила в случае упруго-вязкого тела при внезапной остановке деформации на данном значении φ_0 ?

Ясно, что каким-то «промежуточным» образом, т. е. сила должна обратиться в нуль, но не сразу, а постепенно. Для того чтобы найти закон ее изменения во времени, нужно правую сторону уравнения (9) приравнять нулю, т. е. положить:

$$\frac{1}{G} \cdot \frac{dP}{dt} + \frac{1}{\eta} P = 0.$$

Это уравнение весьма просто интегрируется. А именно, переписав его в виде

$$\frac{d}{dt} \ln P + \frac{G}{\eta} = 0,$$

получаем:

$$\ln P = -\frac{Gt}{\eta} + \text{const}$$

или

$$P = P_0 \cdot e^{-\frac{Gt}{\eta}}. \quad (10)$$

Эта формула выражает закон, по которому спадает сила, причем P_0 представляет собой значение силы в начальный момент, т. е. то значение, при котором оборвался рост деформации. В первый момент $t=0$ сила остается постоянной, как в случае твердого тела; постепенно, однако, она ослабевает, или «релаксирует», и, в конце концов, обращается в нуль. Ввиду этого теория Максвелла была названа им «релаксационной» теорией упругости. На самом деле она представляет собой комбинацию теории упругости и текучести. Практически скорость релаксации можно измерить тем промежутком времени, в течение которого сила убывает в $e=2,7$ раз. Следовательно, это время t_1 определяется равенством

$$\frac{Gt_1}{\eta} = 1,$$

т. е.

$$t_1 = \frac{\eta}{G}. \quad (11)$$

Таким образом, время релаксации равно отношению коэффициента вязкости к модулю сдвига. Оно является характерной для данного тела величиной, связывающей его упругие и текучие свойства.

Легко видеть, что если жидкость подвергается действию кратковременной силы, т. е. если последняя действует в одном

и том же направлении в течение времени, малого по сравнению с t_1 , то тело ведет себя практически, как твердое, а если оно испытывает действие силы, сохраняющей свое направление (и величину) в течение времени, которое велико в сравнении с t_1 , то то же самое тело ведет себя, как жидкое. Это можно легко доказать, рассматривая действие на тело периодически колеблющейся силы вида

$$P = P_0 \cos \omega t,$$

где $\omega = \frac{2\pi}{T}$, где T — период колебания.

На основании предыдущего можно сказать, что если $T \ll t_1$, то тело должно вести себя, как твердое; за полупериод колебаний, пока сила действует в одном направлении, оно не успевает потечь и испытывает лишь упругую деформацию. Если $T \gg t_1$, то тело будет вести себя, как обычная жидкость, т. е. оно будет испытывать вязкое течение. Этот результат может быть легко получен из уравнения (9). Помножив его на коэффициент вязкости, мы можем переписать правую часть следующим образом:

$$\eta \frac{d\varphi}{dt} = -\frac{\eta}{G} \omega P_0 \sin \omega t + P_0 \cos \omega t.$$

Первый член в правой части соответствует упругому напряжению, а второй — вязкому напряжению. Амплитуда упругого члена относится к амплитуде вязкого члена, как $\frac{\eta}{G} \omega = t_1 \omega$ к единице. Если $\omega t_1 \gg 1$, тело будет вести себя, как твердое, а если $\omega t_1 \ll 1$, — как жидкое. Действительно, в первом случае мы можем отбросить второй член. При этом предыдущее уравнение сводится к тому, которое характеризует упругие колебания твердого тела. Наоборот, если $\omega t_1 \ll 1$, мы можем отбросить первый член, и тогда тело будет течь так же, как если бы оно вовсе не имело упругости.

Таким образом, тело нельзя назвать «твердым» или «жидким», безотносительно к характеру силы. Понятия твердости и текучести имеют *относительный* характер, причем фактором, определяющим преобладание того или другого, является *время*. Естественной единицей времени является при этом *время релаксации*, равное отношению коэффициента вязкости к модулю сдвига. Если время релаксации мало по сравнению с временем действия силы в одном и том же направлении,

тело ведет себя, как жидкое, а если оно велико, — как твердое.

Такова формальная структура релаксационной теории Максвелла. В ней недостает, однако, молекулярного механизма, который объяснял бы по существу, каким путем можно сочетать в одном и том же теле свойства упругости и свойства текучести. Далее, она оставляет открытым вопрос о величине времени релаксации.

§ 3. Сопоставление феноменологической и молекулярно-кинетической теорий

Молекулярно-кинетическая теория, развитая нами выше, в обоих отношениях дополняет теорию Максвелла. Совершенно очевидно, что время релаксации максвелловской теории есть не что иное, как наше время τ , которое характеризует среднюю длительность оседлой жизни частицы тела — среднее время, в течение которого она колеблется около одного и того же положения равновесия, оставаясь в одном и том же окружении.

Ясно, что если силы действуют на тело в одном и том же направлении в течение времени, которое мало в сравнении со временем оседлой жизни его частиц, последние не успевают изменить своего окружения. Под влиянием такой кратковременной силы частицы успеют лишь несколько сдвинуться из своих равновесных положений в направлении силы, не меняя своего окружения, т. е. образуемое этими частицами тело будет вести себя, как обыкновенное упругое тело. Если же время действия сил велико по сравнению со временем оседлой жизни частиц, тогда практически каждая из частиц при элементарных перемещениях из одного положения равновесия в соседнее будет испытывать направляющее действие силы, которое обеспечит преимущественное перемещение ее в этом направлении. Тело будет вести себя, как жидкое.

Совмещение текучести и упругости естественным образом соответствует двоякому характеру теплового движения частиц в реальных аморфных телах, которое складывается из колебаний около неизменного положения равновесия и из перескоков из одного положения равновесия в соседнее.

Отождествление времени релаксации t_1 со временем оседлой жизни τ приводит к тождеству обоих выражений для

коэффициента вязкости (см. формулы (1) и (2) из гл. XVI)

$$\eta = \frac{kT}{\delta^3} \tau_0 e^{\frac{U}{kT}},$$

т. е.

$$\eta = \frac{kT}{\delta^3} \cdot \tau$$

и

$$\eta = Gt_1 = G\tau.$$

Если бы эти выражения в точности совпадали друг с другом, модуль сдвига должен был бы выражаться формулой

$$G = \frac{kT}{\delta^3}.$$

Однако это выражение является правильным лишь по размерности и, до некоторой степени, по порядку величины¹⁾. Истинный модуль сдвига не может быть пропорционален T ; наоборот, с увеличением T модуль сдвига всякого твердого тела должен, как известно, слегка убывать.

Таким образом, между микроскопической и макроскопической теориями получается некоторое несоответствие, не столь, впрочем, большое, как это может показаться на первый взгляд.

Помножив и разделив выражение $\frac{kT}{\delta^3}$ на число частиц в единице объема n и замечая, что произведение $n\delta^3 \approx 1$, получаем:

$$\frac{nkT}{n\delta^3} = nkT.$$

Согласно кинетической теории газов, произведение nkT равно давлению p , которое оказывали бы n частиц в единице объема при температуре T , если бы они не взаимодействовали друг с другом, т. е. давлению газа, в который превратилось бы данное тело, если бы связь между частицами ликвидировалась. Но давление газа мы называем его «упругостью» потому, что оно равно модулю всестороннего сжатия K (при $T = \text{const}$). Фактический модуль сжатия твердого тела примерно в 100 раз

¹⁾ Величина $\frac{kT}{\delta^3}$ имеет размерность энергии, разделенной на объем, или силы — на площадь; что же касается порядка величины, то при комнатной температуре она близка к 10^9 дин/см^2 (см. ниже).

больше nkT (при комнатных температурах). Что же касается модуля сдвига у твердых тел, то он в несколько раз меньше, чем модуль всестороннего сжатия. Модуль сдвига имеет значение порядка $G = 10^{10} \text{ дин/см}^2$, тогда как величина nkT равна примерно $2 \cdot 10^9 \text{ дин/см}^2$, т. е. при комнатной температуре раз в 10 меньше, чем модуль сдвига. Таким образом, разница между временем релаксации в смысле Максвелла (t_1) и временем оседлой жизни τ сравнительно невелика ($t_1/\tau \approx 10$).

§ 4. Применение предыдущих представлений к земному шару

В свете изложенных представлений становится ясным, почему в некоторых случаях «жидкость» может быть хрупкой и твердой, как сталь, а в других случаях тело, которое мы обычно считаем твердым, может быть, наоборот, текучим, как вода.

Так, например, горные породы являются твердыми, с точки зрения нашего обычного человеческого масштаба времени, но по существу жидкими, с точки зрения геологических времен. Представляется интересным немного подробнее остановиться на этом вопросе.

Температура земного шара, как известно, возрастает с глубиной. Это возрастание сначала происходит очень быстро, на 1° при углублении на 30 м («геотермическая ступень»), так что на глубине 100 км должна быть достигнута температура порядка 2000—3000°, при которой, согласно обычным представлениям, все тела и, в частности, силикаты, из которых состоит земная кора, должна расплавиться.

Если экстраполировать этот темп повышения температуры до самого центра Земли, то получаются чрезвычайно высокие температуры (порядка 100 000°). Но такая экстраполяция незаконна, хотя бы потому, что центральная часть земного шара состоит из металлических веществ, в основном из железа. Это металлическое ядро Земли обладает относительно очень большой теплопроводностью, и поэтому падение температуры при проникновении внутрь его должно быть относительно медленным. По существующим оценкам температура в центре земного шара не превышает 3000°.

Что касается давления, то оно достигает 1—2 миллионов атмосфер.

Рассмотрим сначала оболочку Земли, образованную силикатными породами. Если они расплавлены на глубинах, превышающих 100 км, то значит ли это, что они ведут себя, как обыкновенные жидкости? Если бы это было так, то через них не могли бы распространяться поперечные упругие колебания. Однако изучение землетрясений показывает, что наряду с продольными сейсмическими волнами через толщу Земли распространяются также и поперечные волны.

То обстоятельство, что, по температурным оценкам, на глубине 100 км и более вещества, образующие Землю, должны находиться в жидком состоянии, несколько не противоречит этому факту, а лишь показывает, что время релаксации соответствующей жидкости должно быть значительно больше периода колебаний поперечных сейсмических волн, т. е. во всяком случае больше 1 минуты. Таким образом, мы можем сказать лишь то, что глубокие слои земной коры *расплавлены* (в смысле отсутствия кристаллической структуры), т. е. являются аморфными.

Спрашивается, почему же время релаксации для этих силикатных пород (расплавленных) столь велико? Расплавленный кварц или другие аналогичные ему вещества при обычных условиях являются довольно текучими жидкостями. Ответ на этот вопрос заключается в том, что расплавленные силикаты, образующие внутреннюю часть силикатной оболочки земного шара, находятся под большим давлением, которое определяется весом вышележащих пород. Давление это достигает десятков и сотен тысяч атмосфер. Ввиду их сложной структуры вязкость их в чрезвычайной степени возрастает при повышении давления. Поэтому, хотя они и расплавлены, однако они практически тверды, по крайней мере с точки зрения того масштаба времени, который характеризует сейсмические колебания.

Исследование распространения сейсмических колебаний показывает, что как продольные, так и поперечные колебания распространяются через толщу земного шара не по прямым линиям, а по кривым, изогнутым к центру Земли (рис. 68).

Это объясняется тем, что скорость распространения волн растет по направлению от периферии к центру, что связано, очевидно, с увеличением модулей сжимаемости и сдвига под влиянием давления в более быстром темпе, чем увеличение плотности; при распространении же упругих колебаний от

одной точки до другой лучи имеют всегда такую форму, которая соответствует «скорейшему прохождению» расстояния между этими точками.

Кроме этих объемных волн (продольных и поперечных), идущих по кратчайшему пути через недра Земли, при землетрясениях возникают также поверхностные волны, которые распространяются вдоль поверхности земного шара, образуя главную фазу колебаний.

Изучение продольных и поперечных волн, распространяющихся через недра земного шара, показывает, что в то время как продольные волны могут проходить как угодно близко

к центру Земли — даже через самый центр, — поперечные волны отражаются от поверхности шара с радиусом в 3000 км, не проникая внутрь последнего.

Это явление объясняется тем, что внутренний шар представляет собой металлическое ядро Земли, состоящее в основном из железа, при температуре около 3000° и при давлении около 1 миллиона атм. Но так как вязкость металлов очень мало зависит от давления, то вязкость этого металлического ядра остается лишь немногим больше вязкости расплавленных металлов при малом давлении. Вязкость расплавленных металлов при обычных давлениях такого же порядка, как и вязкость воды (около 10^{-2} пуаз); в земном ядре она может увеличиться раз в 10, т. е. достигнуть 0,1 пуаза, в то время как вязкость силикатной породы, образующей оболочку земного шара, при этих условиях составляет 10^{10} или даже 10^{18} пуаз, что соответствует практической твердости ее. Мы видим, таким образом, что хотя фактически весь земной шар, за исключением наружных 100 км, находится в расплавленном состоянии, однако силикатная часть расплавлена только в смысле своей (аморфной) структуры, являясь практически твердой по отношению к силам с периодом колебания 1 минута или меньше, в то время как металлическое ядро остается жидким в обычном смысле этого слова.

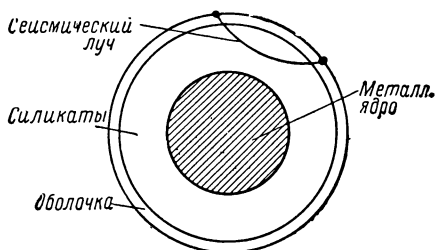


Рис. 68.

Эти соображения позволяют уяснить себе ряд свойств земного шара и, в частности, происхождение земного магнетизма. Дело в том, что температура внутри металлического ядра продолжает возрастать, хотя гораздо медленнее, чем снаружи, благодаря наличию в нем небольшого количества радиоактивных веществ. При таких условиях ядро находится в неравновесном состоянии, так же как и атмосфера, которая имеет внизу более высокую температуру, чем наверху. В результате как в атмосфере, так и в ядре Земли возникают конвекционные токи. Они сводятся к тому, что более нагретый металл, находящийся около центра, уходит наружу и вместо этого к центру приливают более холодные массы, которые находились снаружи. Таким образом, происходит конвекционное перемешивание металлической массы земного шара.

При наличии магнитного поля очень малой величины, зависящего от какой-либо случайной внешней причины, в такой движущейся металлической массе возникают индукционные *электрические* токи, которые усиливают поле, их вызвавшее. Таким образом, обеспечиваются условия самовозбуждения магнитного поля, аналогичные тем, которые имеют место в случае динамомашины, причем центральное металлическое ядро Земли функционирует как турбогенератор. В результате магнитное поле усиливается до предела, пока вся тепловая энергия, генерируемая радиоактивными веществами (умноженная на коэффициент полезного действия), не переходит в работу индукционных токов, т. е. в джоулево тепло.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, 1945, см. гл. IV.
2. И. В. Радченко, Строение жидких металлов, УФН 61, вып. 2, 249 (1957).
3. В. И. Данилов, УФН 14, 449 (1934).
4. Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии, Сборник, Изд. КГУ, 1954.
5. В. И. Данилов, Строение и кристаллизация жидкостей, Изд. АН УССР, 1956.

ЧАСТЬ IV

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СПЛАВОВ

ГЛАВА XVIII

УПОРЯДОЧИВАЮЩИЕСЯ СПЛАВЫ

Переходим теперь к вопросу о твердых растворах и сплавах. Сплавы между металлическими элементами чрезвычайно разнообразны. Бывают сплавы, в которых преобладает один элемент, а другие играют роль примесей; в этом случае их называют твердыми растворами — типа «замещения», если посторонние атомы заменяют атомы основного вещества, или типа «внедрения», если они помещаются в междоузлиях исходного кристалла.

С другой стороны, существуют такие сплавы, в которых оба компонента присутствуют в одинаковых количествах или в кратных (стехиометрических) отношениях; такие сплавы имеют характер химических соединений между соответствующими металлами. Так, например, сплав Mg_3Sb_2 , о котором мы уже говорили в гл. X, представляет собой химическое соединение, во многих отношениях аналогичное $NaCl$.

В большинстве случаев различие между металлическими компонентами сплава не так велико, чтобы можно было уподобить его диэлектрику, и металлические свойства, характеризующие оба компонента, сохраняются также и в сплаве. При этом разные свойства — и электропроводность, и магнитные, и механические свойства — приобретают некоторые экстремальные значения, при определенном стехиометрическом отношении между числом атомов одного металла и числом атомов другого.

Мы рассмотрим простейший случай такого интерметаллического соединения с точки зрения влияния теплового движения на его структуру и свойства.

§ 1. Упорядочивающиеся сплавы; дальний и ближний порядок в чередовании атомов

Для простоты предположим, что число атомов обоих компонентов одинаково; один обозначим через A , другой — через B . Такой сплав можно рассматривать при низких температурах как химическое соединение A и B . При этом он характеризуется «упорядочением» в смысле расположения обоих компонентов; в простейшем случае оно сводится к правильному чередованию различных атомов, так что компонент A окружен атомами компонента B и, наоборот, B окружен атомами A , подобно тому как это имеет место в хлористом натрии и т. п. Такой сплав мы называем «полностью упорядоченным сплавом».

Однако с повышением температуры строгий порядок в чередовании атомов начинает нарушаться, сначала медленно, а в дальнейшем все быстрее и быстрее, пока при некоторой температуре этот порядок не исчезает полностью, т. е. атомы A и B оказываются расположенными беспорядочным образом по узлам исходной кристаллической решетки. Аналогичного явления в случае солей типа хлористого натрия мы не наблюдаем потому, что в этом случае различие между атомами (ионами) слишком велико для того, чтобы повышение температуры могло вызвать такой беспорядок в их чередовании. Так, например, в хлористом натрии каждый положительный ион окружен отрицательными и наоборот. При этом повышение температуры приводит к расплавлению соли раньше, чем к нарушению чередования ионов в кристалле.

В случае интерметаллических сплавов ликвидация порядка в чередовании атомов может предшествовать плавлению и может быть зарегистрирована в пределах твердого состояния. Этот процесс «разупорядочения» при повышении температуры может быть констатирован разными способами. Наиболее прямой способ — это способ рентгенографический. При низких температурах, т. е. при наличии строгого чередования атомов разного сорта, получают дополнительные «сверхструктурные» линии; выше некоторой температуры эти сверхструктурные линии исчезают и рентгенограмма приобретает такой вид, как если бы мы имели дело с одним каким-то металлом, атомы которого по своим свойствам представляют собой нечто среднее между атомами A и B .

Существует много других явлений, сопутствующих разупорядочению такого бинарного сплава; сюда относятся *теплоемкость*, которая дает резко выраженный «пик» при температуре ликвидации порядка, а также *коэффициент теплового расширения*, характеризующийся аналогичным пиком.

Правильное чередование A и B в сплаве AB при низких температурах связано, очевидно, с тем, что энергия связи атомов A и B (разноименных) *больше* энергии связи атомов одноименных.

Это можно представить неравенством

$$U_{AB} > \frac{1}{2} (U_{AA} + U_{BB}), \quad (1)$$

где U_{AB} и т. д. — работа, необходимая для отрыва атома A от атома B и т. д. Этому неравенству соответствует тенденция к упорядоченному расположению при низких температурах, т. е. к образованию структуры, напоминающей структуру гетерополярного тела, в котором роль разных атомов играют ионы с противоположными зарядами.

При рассмотрении этого вопроса расположение атомов A и атомов B в решетке кристаллов можно уподобить расположению черных и белых фигур на шахматной доске. Итак, представим себе, что на шахматной доске на белых клетках стоят белые шашки, а на черных — черные шашки; при таких условиях каждая белая шашка окружена черными и, наоборот, каждая черная шашка окружена белыми шашками. Такое расположение соответствует полному порядку. Число атомов каждого сорта мы обозначим через N_A и N_B :

$$N_A = N_B = N$$

Это число равно половине числа всех $2N$ узлов в решетке (клеток шахматной доски). Мы можем ввести некоторый беспорядок в расположение шашек, переставив некоторые белые шашки с белых клеток на черные и соответствующие черные шашки — с черных клеток на белые. Такого рода процесс в реальном кристалле осуществляется путем диффузии; при этом не обязательно, чтобы диффузия происходила путем пересадки соседних атомов, она может происходить при помощи дырочного механизма. Мы не будем, однако, интересоваться механизмом процесса, который обеспечивает переход атомов A со своих мест на чужие места, а будем интересоваться только результатами этого процесса.

Обозначим через N' число атомов A , которые перешли со своих мест на места атомов B . Столько же атомов B пересело на места атомов A . В нашем примере с шахматной доской это соответствует тому, что N' белых шашек передвинуты нами на черные клетки и столько же черных шашек переставлены на белые клетки.

Прежде всего возникает вопрос: нельзя ли как-нибудь количественно охарактеризовать степень порядка в расположении атомов? При этом мы будем считать степень порядка равной единице при полном порядке и равной нулю при полном беспорядке.

Удовлетворяющее этому условию определение степени порядка выражается формулой

$$\xi = \frac{N - 2N'}{N} = 1 - \frac{2N'}{N}. \quad (2)$$

По поводу такого определения степени порядка нужно сделать следующее замечание: если все белые шашки будут переставлены на черные клетки, а черные шашки — на белые клетки, то мы получим порядок, эквивалентный исходному, поскольку каждая белая шашка будет окружена черными, а каждая черная шашка — белыми. В случае шахматной доски, где клетки отличаются друг от друга своим цветом, мы будем считать эти два расположения не вполне эквивалентными; в случае же кристаллической решетки, узлы которой не отмечены никакими признаками, оба расположения совершенно эквивалентны.

Итак, если все атомы A перейдут на места атомов B , а все атомы B — на места атомов A , то мы получим снова полный порядок.

Если исходить из данного выше определения степени порядка, то в этом случае степень порядка окажется равной — 1. Мы видим, таким образом, что число ξ может меняться в пределах от $+1$ до -1 . Поскольку все узлы эквивалентны, фактической мерой порядка является абсолютное значение ξ или его квадрат (см. ниже).

Степень порядка, определенную таким образом, называют *дальним порядком*; ее можно было бы также назвать степенью *абсолютного* порядка. При этом слово «абсолютный» понимается не в том смысле, что порядок является идеальным, а в том, что мы определяем его, исходя из расположения

атомов не по отношению друг к другу, а по отношению к узлам решетки. Обе точки зрения, исходящие из рассмотрения расположения атомов по узлам решетки или по отношению друг к другу, не эквивалентны (за исключением того случая, когда мы имеем дело с полным порядком). Например, можно определенное число белых шашек переставить на черные клетки и такое же число черных шашек переставить на белые клетки, но притом таким образом, чтобы белые шашки, стоящие на черных клетках, были по возможности окружены черными шашками, стоящими на соседних (белых) клетках, т. е. так, чтобы чередование атомов, хотя бы они и сидели на чужих местах, по возможности сохранилось.

С другой стороны, при перестановке шашек между разными клетками можно не обращать внимания на их относительное расположение.

То определение степени порядка, которое исходит из рассмотрения их *относительного* расположения, т. е. природы ближайших соседей каждого атома, характеризует так называемый «ближний» порядок, или, если угодно, «относительный» порядок. Об относительном порядке судят не по размещению атомов по узлам решетки, а по их расположению по отношению друг к другу. В то время, когда абсолютный или дальний порядок уже исчезает, ближний порядок может еще иметь весьма значительную величину, т. е. атомы A могут быть преимущественно окружены атомами B , а атомы B окружены преимущественно атомами A .

Степень ближнего порядка можно определить следующим образом. Предположим, что вокруг каждого атома имеется всего z атомов (так называемое координационное число или число ближайших соседей; например, в решетке каменной соли каждый ион имеет шесть соседей, а в решетке типа железа их имеется восемь, так что z равно 6 в первом случае или 8 — во втором). Пусть из этих z соседей в среднем z' принадлежат к противоположному сорту и, следовательно, $z - z'$ — к тому же сорту. Мерой ближнего порядка является отношение

$$\eta = \frac{2z' - z}{z}.$$

Если $z' = z$, т. е. все соседние атомы разноименные, то $\eta = 1$; если $z' = \frac{1}{2}z$, то ближний порядок исчезает вовсе. В случае

$z' = 0$ $\eta = -1$; это соответствовало бы полному разделению атомов A и атомов B , т. е. распаду раствора на оба компонента.

Ясно, что, если $\eta = 1$, то $\xi = \pm 1$. Отсюда видно, что величина η , т. е. мера ближнего порядка, когда она близка к единице, должна быть равна ξ^2 ; с уменьшением η это равенство теряет силу.

§ 2. Точка Кюри в случае упорядочивающихся сплавов

Нарушение ближнего порядка должно быть связано с затратой энергии, поскольку разноименные атомы сильнее притягивают друг друга, чем одноименные (чем и обуславливается стремление их к правильному чередованию).

Если во вполне упорядоченном кристалле пересадить два *несоседних* атома A и B , то переставленный атом A окажется в окружении атомов A , а атом B — в окружении атомов B .

При этом, энергия возрастает на величину

$$z(U_{AA} - U_{AB}) + z(U_{BB} - U_{AB}),$$

т. е. на

$$2z \left(\frac{U_{AA} + U_{BB}}{2} - U_{AB} \right) = \Delta w.$$

Нетрудно видеть, что при пересадке двух соседних атомов возрастание энергии окажется равным

$$\Delta w' = 2(z - 1) \left(\frac{U_{AA} + U_{BB}}{2} - U_{AB} \right).$$

Если до пересадки уже существовало некоторое нарушение порядка, так что многие атомы не были окружены разноименными атомами, то в этом случае энергия, которую нужно затратить для рассматриваемой пересадки, будет меньше, чем в предыдущем случае. В частности, если степень порядка равна нулю, т. е. если половина атомов уже сидит на чужих местах, то от пересадки двух атомов ничего не изменится, работа пересадки в среднем будет равна нулю.

Таким образом, мы переходим к выводу, что энергия разупорядочения уменьшается с уменьшением степени порядка.

Хотя энергия зависит, строго говоря, лишь от ближнего порядка, однако для простоты мы заменим его дальним

и положим:

$$\Delta w = v(\xi) = v_0 \xi.$$

Спрашивается, какая работа должна быть затрачена для того, чтобы уменьшить степень дальнего порядка от 1 до ξ , если на каждый шаг этого процесса требуется энергия $v_0 \xi$?

Эта работа, очевидно, равна сумме выражений $v_0 \xi$, которую можно заменить интегралом от $v_0 \xi$ по N' . Замечая, что согласно определению (2)

$$d\xi = -\frac{2dN'}{N}, \text{ т. е. } dN' = -\frac{N}{2} d\xi,$$

получаем:

$$w = \frac{N}{4} v_0 (1 - \xi^2). \quad (3)$$

Заметим, что при $\xi^2 = \eta$ это выражение сводится к $\frac{N}{4} v_0 (1 - \eta)$, которое непосредственно вытекает из определения η .

Наша задача заключается в том, чтобы выяснить, каким образом кристаллы сами разупорядочиваются под влиянием теплового движения. Чем выше температура, тем чаще должна осуществляться пересадка атомов (дырочным механизмом диффузии или как-либо иначе) и тем меньше должна быть степень порядка.

Степень порядка, очевидно, определяется отношением kT к величине v_0 , представляющей собой максимальную работу пересадки двух атомов. Пока $kT \ll v_0$, порядок практически не нарушается; при приближении kT к v_0 он нарушается все быстрее и быстрее.

Последнее утверждение следует из того обстоятельства, что с уменьшением степени порядка уменьшается энергия, необходимая для дальнейшего его уменьшения; поэтому, если вначале разупорядочение происходит медленно, то с дальнейшим повышением температуры оно должно происходить все быстрее и быстрее.

В результате при некоторой температуре T_0 дальний порядок совсем исчезает; при этом по мере приближения к точке T_0 спадание величины ξ приобретает все более и более катастрофический характер. Выше точки T_0 она должна оставаться равной нулю.

Предыдущие соображения могут быть оформлены количественно следующим образом.

Если N' обозначает число атомов A , пересевших на чужие места, то число атомов A , которые остаются на своих местах, равно $N - N'$

Пользуясь законом Больцмана, имеем:

$$\frac{N'}{N - N'} = e^{-\frac{v_0 \xi}{kT}}. \quad (4)$$

Но согласно определению (2)

$$1 - \xi = \frac{2N'}{N},$$

$$1 + \xi = 2 \left(1 - \frac{N'}{N} \right) = \frac{2(N - N')}{N}.$$

Разделив первое из этих равенств на второе, получаем согласно формуле (3):

$$\frac{1 - \xi}{1 + \xi} = e^{-\frac{v_0 \xi}{kT}} \quad \text{или} \quad \xi = \frac{e^{\frac{v_0 \xi}{2kT}} - e^{-\frac{v_0 \xi}{2kT}}}{e^{\frac{v_0 \xi}{2kT}} + e^{-\frac{v_0 \xi}{2kT}}} = \text{th} \frac{v_0 \xi}{2kT}, \quad (5)$$

где th — гиперболический тангенс. Для того чтобы это уравнение имело решение, нужно чтобы кривая $y = \text{th} \frac{v_0 \xi}{2kT}$ при малых ξ шла выше прямой $y = \xi$, т. е. чтобы $\frac{v_0}{2kT} > 1$ или $T < T_0$, где $T_0 = \frac{v_0}{2k}$. Температура T_0 называется «температурой Кюри», по аналогии между температурной зависимостью дальнего порядка в бинарных сплавах и спонтанной намагниченности у ферромагнитных тел.

Эта аналогия проявляется не только в наличии точки Кюри, но и в ходе ξ с температурой: кривая $\xi(T)$ имеет горизонтальную касательную при $T = 0$ и вертикальную при $T = T_0$ (рис. 69).

Разупорядочение сплава должно также сказываться в его дополнительной *теплоемкости* (так же как в случае точки Кюри у ферромагнитных тел). Пользуясь формулой (3) для энергии, получаем при $T < T_0$

$$\Delta C = \frac{dw}{dT} = -\frac{Nv_0}{2} \xi \frac{d\xi}{dT}.$$

Так как при приближении температуры к точке Кюри ξ спадает все быстрее и быстрее, то теплоемкость разупорядочения возрастает, достигая в точке Кюри максимума, за которым следует резкое падение ее. На опыте наблюдается пик теплоемкости гораздо более резкий, чем теоретический (рис. 70). При этом справа от температуры Кюри теплоемкость на небольшом участке сохраняет повышенное значение, объясняемое постепенной ликвидацией ближнего порядка, который мы не принимали во внимание при рассмотрении энергии.

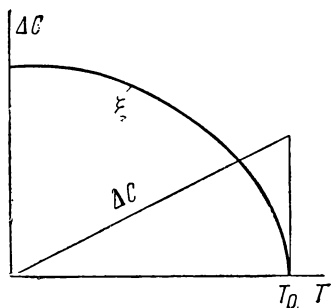


Рис. 69.

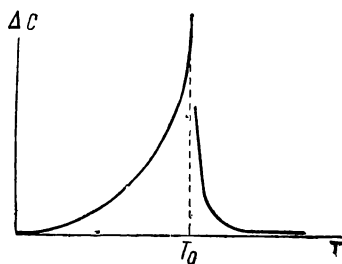


Рис. 70.

Тенденция атомов каждого сорта окружаться атомами другого сорта при беспорядочном распределении атомов по узлам решетки, постепенно ликвидируясь с дальнейшим повышением температуры, и обуславливает дополнительную теплоемкость разупорядочения.

Наряду с теплоемкостью аналогичную аномалию испытывает коэффициент теплового расширения. Из этого параллелизма некоторые исследователи делали вывод, что основной причиной изменения теплоемкости является изменение коэффициента расширения, связанное с более быстрым увеличением потенциальной энергии.

В действительности эти изменения представляют собой лишь сопутствующие явления, зависящие от одной общей причины. При исследовании теплоемкости в условиях постоянства объема сплава (что связано с применением очень высоких давлений) пик теплоемкости значительно снижается.

Заметим, что к энергии разупорядочения, связанной с пересадкой атомов, *при одном и том же положении узлов,*

необходимо прибавить дополнительную величину, которая связана с общим расширением кристалла благодаря неправильному расположению его атомов.

§ 3. Влияние упорядочивания сплава на его электропроводность

На основании представления об электропроводности металлов, которое было изложено ранее (гл. V), следует ожидать, что в случае сплава типа *AB* к обычным причинам, вызывающим рассеяние электронов, присоединяется еще одна причина, именно, неправильное расположение разных атомов по узлам решетки, причем неправильность эта возрастает с повышением температуры. Поэтому сопротивление подобного сплава при приближении к точке Кюри должно дополнительно возрастать за счет уменьшения степени дальнего порядка. Выше точки Кюри, где дальний порядок полностью ликвидируется, возрастание сопротивления должно происходить по тому же закону, как и в случае «унарного» металла, т. е. пропорционально абсолютной температуре.

Этот результат был установлен экспериментально Н. С. Курнаковым задолго до того, как были найдены его причины.

Помимо нормального сопротивления, которое проявляется при относительно низких температурах, соответствующих $\xi = 1$, с повышением температуры у бинарного сплава *AB* появляется дополнительное сопротивление, обусловленное уменьшением степени порядка в расположении атомов разного сорта по узлам решетки. Это дополнительное сопротивление при приближении к температуре Кюри должно расти все быстрее и быстрее и, достигнув максимума в точке Кюри, снова возрастать нормальным образом, подобно тому как это происходит в унарных металлах, содержащих примеси посторонних веществ. Именно эти результаты и наблюдаются на опыте (рис. 71). Они выражаются еще более эффектным образом, если заменить сопротивление его температурным коэффициентом (рис. 72).

Эта кривая весьма сходна с кривой теплоемкости и теплового расширения, характеризуюсь аналогичным пиком в точке Кюри.

Следует подчеркнуть, что фактором, определяющим дополнительное электрическое сопротивление сплавов, является умень-

шение *дальнего* порядка, а не ближнего порядка, т. е. уменьшение степени правильности в расположении атомов обоого

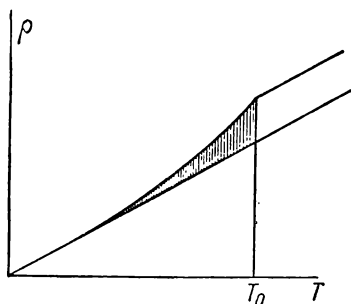


Рис. 71.

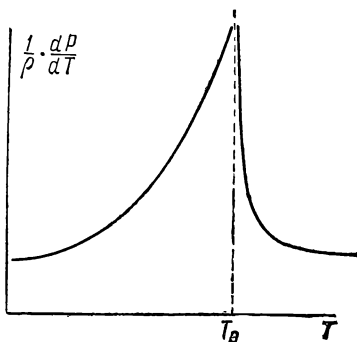


Рис. 72.

сорта по узлам решетки, а не степени правильности в чередовании разных атомов. Последнее обстоятельство существенной роли для сопротивления не играет.

§ 4. Разупорядочение сплава и плавление однородного металла

Если дополнительную теплоемкость сплава проинтегрировать по температуре, то мы получим полную теплоту разупорядочения $\int \Delta c dT = Q$. Аналогичным образом, при интегрировании коэффициента расширения (помноженного на объем) по температуре получается полное увеличение объема при разупорядочении $\Delta V = V_0 \int \Delta \alpha dT$. Эти величины аналогичны тем, которые характеризуют обычные переходы первого рода, например плавление.

Отличие процесса разупорядочения от процессов подобного рода заключается в том, что он не имеет прерывного характера, т. е. совершается не при определенной температуре, а в некотором температурном интервале. Интервал этот бывает иногда весьма широким, а иногда очень узким; при этом он чрезвычайно сильно расширяется от прибавления к исследуемому веществу каких-либо примесей.

Из этих соображений можно вывести зависимость температуры Кюри от внешнего давления, аналогичную уравнению Клаузиуса — Клапейрона:

$$\frac{dT_0}{dp} = \frac{Q}{T(V_2 - V_1)} \quad (6)$$

Аналогия между процессом разупорядочения и процессом плавления дала повод ряду авторов пытаться трактовать сам процесс плавления как процесс разупорядочения.

Представим себе металл, который кристаллизуется в решетке гранецентрированного куба. Такую решетку образуют, например, ионы натрия в решетке хлористого натрия. При этом между ионами натрия вставлены ионы хлора. Если убрать ионы хлора, то останется гранецентрированная решетка ионов натрия.

¹⁾ Эта зависимость может быть получена из следующих термодинамических рассуждений. Вдоль кривой фазового перехода для обеих фаз, находящихся в термодинамическом равновесии, имеет место равенство термодинамических потенциалов $\Phi_1(p, T_0) = \Phi_2(p, T_0)$. Дифференцируя это равенство по температуре T , будем иметь:

$$\left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial T_0}\right)_p + \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT_0} = \left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial T_0}\right)_p + \left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT_0}.$$

Производная $\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p$ есть энтропия, а производная $\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T$ — удельный объем. Разность энтропий обеих фаз, умноженная на температуру перехода, равна скрытой теплоте Q ; отсюда уже легко получить формулу (6) текста. В случае фазового перехода «порядок — беспорядок» мы имеем дело с так называемым фазовым переходом второго рода, когда вдоль кривой фазового равновесия равны и первые производные термодинамического потенциала, т. е. энтропии, и удельные объемы обеих фаз. Тогда, например, из условия равновесия фаз $S_1(p, T_0) = S_2(p, T_0)$ дифференцированием по температуре находим:

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial T_0}\right)_p + \left(\frac{\partial S_1}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT_0} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial T_0}\right)_p + \left(\frac{\partial S_2}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT_0},$$

а отсюда, вспоминая определение теплоемкости и коэффициента теплового расширения $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$, $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, находим термодинамический аналог уравнения Клаузиуса — Клапейрона для фазовых переходов второго рода

$$\frac{dT_0}{dp} = \frac{\Delta C_p}{VT_0 \Delta \alpha}.$$

(Прим. ред.)

Точно так же кристалл алюминия можно рассматривать как бинарное соединение типа AlO , где «О» обозначает не кислород, а просто «дырку». При низких температурах эти дырки правильно чередуются с атомами, т. е. атом алюминия окружен шестью дырками и каждая дырка окружена шестью атомами алюминия.

Можно рассматривать тот беспорядок, который возникает в кристаллической решетке алюминия при ее нагревании, как результат частичного обмена местами между атомами алюминия и этими дырками и определить температуру плавления алюминия как точку Кюри для соответствующей бинарной системы.

Леннард-Джонс пытался вычислить температуру плавления некоторых веществ, исходя из этой точки зрения, т. е. рассматривая процесс плавления как процесс разупорядочения, и получил неплохое согласие с опытными данными. Это совпадение имеет довольно случайный характер; однако оно показывает, что такой подход к вопросу плавления не лишен смысла.

Понятие дальнего и ближнего порядка, которое мы ввели в связи с рассмотрением бинарных сплавов, имеет существенное значение для правильного понимания соотношения между твердым (кристаллическим) и жидким (или аморфным) состоянием у чистых веществ, в частности у чистых металлов.

В твердом кристаллическом состоянии атомы расположены правильным образом по узлам решетки; при плавлении *этот* порядок исчезает; однако ближний порядок сохраняется до некоторой степени и при более высоких температурах. Еще до того, как была создана теория порядка и беспорядка в строении сплавов, расшифровка рентгенографических данных, относящихся к жидкостям, показала, что атомы и молекулы в них расположены *приблизительно* таким же образом, как и в соответствующих твердых телах. Возникающий при этом небольшой беспорядок не изменяет существенным образом основных характеристик взаимного расположения *соседних* атомов, но не оставляет уже и следа дальнего порядка при переходе от какого-либо атома к более отдаленным.

Например, если в твердом кристаллическом состоянии мы имеем дело с металлом, кристаллизующимся в виде объемно-центрированной кубической решетки с координационным числом 8, то и в расплаве вблизи температуры кристаллизации каждый атом имеет, *как правило*, те же 8 соседей, хотя из этого

правила и встречаются исключения, достаточные для того, чтобы ликвидировать какой бы то ни было порядок на больших расстояниях.

Можно иллюстрировать эти соотношения сопоставлением торцевой и булыжной мостовой. Торцевая мостовая состоит из правильных шестиугольных плиток, располагающихся в виде сот. Хотя булыжная мостовая состоит из не совсем одинаковых камней, но можно заметить, что каждый камень, ее образующий, окружен более или менее одинаковым числом соседей, равным, примерно, шести. При этом, однако, расположение ближайших соседей (по отношению к произвольно выбранному центральному камню) является не вполне правильным: эта относительная неправильность возрастает при переходе к более далеким камням, так что даже на небольшом расстоянии от центрального камня никакой корреляции по отношению к нему уже не существует.

При нагревании выше температуры плавления остающийся ближний порядок в жидкостях не только уменьшается, но и изменяет свой характер. При приближении к критической температуре постепенно смазывается ближний порядок, характеризующий твердые тела, и заменяется расположением атомов, характеризующим газы.

Необходимо отметить, что как бы ни была высока температура жидкости, с помощью достаточно высокого давления ее всегда можно закристаллизовать.

Определение критической температуры, даваемое в учебниках, как такой температуры, выше которой вещество может находиться только в газообразном состоянии, в корне неправильно.

Критическая температура — это такая температура, выше которой исчезает различие между двумя аморфными фазами — жидкой и газообразной. Вплоть до критической температуры вещество может расслаиваться на эти две фазы, отличающиеся друг от друга не только строением, но и плотностью. По мере приближения к критической температуре эти различия уменьшаются, и выше нее обе фазы сливаются в одну аморфную фазу.

Давление, которое необходимо для превращения этой аморфной фазы в кристаллическую, тем выше, чем выше критическая температура. Неон и водород, которые отличаются низкой критической температурой, удалось получить в кристалличе-

ском состоянии при сверхкритических температурах. Давление является, таким образом, упорядочивающим фактором, что вполне согласуется со схемой, которая была изложена выше, при рассмотрении трехатомной модели твердого тела (см. гл. XVI).

В этой схеме указывалось, что если расстояние между атомами A и C не очень велико, то положение устойчивого равновесия атома B всегда находится в центре соединяющей их прямой, где потенциальная энергия среднего атома достигает минимума.

Если взять не три атома, а большее их число, то при достаточно сильном сжатии, как бы ни была высока температура, они также должны располагаться правильным образом, т. е. в виде кристаллической решетки.

При уменьшении давления и повышении температуры эти кристаллы переходят в аморфное состояние. Дальний порядок в расположении атомов при этом исчезает — ближний, однако, остается¹⁾.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, 1945, гл. II.
2. Я. И. Френкель, Статистическая физика, Изд. АН СССР, 1948.
3. Ф. Зейтц, Физика металлов, Гостехиздат, 1947.
4. Ф. Зейтц, Современная теория твердого тела, Гостехиздат, 1949.
5. Ф. Г. Никс и В. Шокли, Превращения в сплавах, УФН 20, 344, 536 (1938).
6. В. Г. Левич, Введение в статистическую физику, Гостехиздат, 1954.
7. Р. Фаулер и Э. Гуггенгейм, Статистическая термодинамика, ИЛ, 1949.
8. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, Гостехиздат, 1951 (гл. XIII и XIV).

¹⁾ В связи с проблемой упорядочения сплавов, рассмотренной в этой главе, обращаем внимание читателей на работы Л. Д. Ландау [ЖЭТФ 7, 19, 627 (1937)] и Е. М. Лифшица [ЖЭТФ 14, 353 (1944)], в которых дается строгая термодинамическая теория фазовых переходов 1-го и 2-го рода (см. также их монографию, указанную в списке литературы). (Прим. ред.)

ГЛАВА XIX

РАСПАДАЮЩИЕСЯ СПЛАВЫ

§ 1. Формальное сведение процесса распада бинарного сплава к процессу упорядочения

Тенденция сплава AB к упорядочению при понижении температуры обуславливается, как мы видели, тем, что энергия связи между разными атомами U_{AB} больше, чем средняя энергия связи одноименных атомов, т. е. чем $\frac{1}{2}(U_{AA} + U_{BB})$.

В противоположном случае, характеризуемом неравенством

$$U_{AB} < \frac{1}{2}(U_{AA} + U_{BB}),$$

атомы A и B , будучи перемешаны, очевидно, *стремятся отделиться друг от друга*, т. е. сплав стремится распасться на свои компоненты, причем это стремление к распаду тем сильнее, чем ниже температура.

Если в случае сплавов первого типа при *повышении* температуры получается разупорядочение, то в случае сплавов второго типа *понижение* температуры должно сопровождаться размежеванием, г. е. *распадом* сплава на отдельные компоненты.

Представим себе два металлических бруска одинаковых размеров, состоящих соответственно из атомов A и атомов B . Если привести их в соприкосновение друг с другом, то атомы A частично проникнут в среду атомов B , а атомы B , наоборот, частично проникнут в среду атомов A . Это взаимное проникновение происходит вопреки их стремлению к обособлению, так сказать, «насильственным образом», потому что разноименные атомы имеют меньшее сродства друг к другу, чем одноименные атомы. Движущей силой является при этом тепловое движение атомов в обоих брусках, обуславливающее взаимную диффузию обоих компонентов друг в друга. Эта взаимная

диффузия будет продолжаться до определенного предела, зависящего от температуры, пока в первом бруске (состоящем вначале из одних лишь атомов A) не получится раствор атомов B определенной концентрации, а во втором бруске (состоявшем вначале из одних лишь атомов B) — раствор атомов A также определенной концентрации.

Эти равновесные концентрации зависят от температуры, повышаясь с повышением последней. При некоторой температуре, называемой обычно «критической температурой смешения» (которую было бы правильнее назвать «точкой Кюри» для смешения), состав обоих растворов становится тождественным и обе фазы сливаются в одну.

Ход этого процесса можно описать количественным образом, исходя из его формальной аналогии с процессом разупорядочения сплавов первого типа. Будем рассматривать в совершенно упорядоченном сплаве AB (при низких температурах) решетку, образованную атомами A , отдельно от решетки, образованной атомами B , так, как если бы эти решетки были выдвинуты одна из другой и расположены рядом (рис. 73).

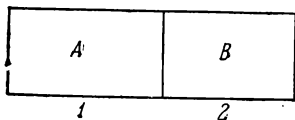


Рис. 73.

Процесс разупорядочения, происходящий при повышенной температуре, можно при этом рассматривать совершенно таким же образом, как процесс смешения (путем взаимной диффузии) атомов A с атомами B , — при одном весьма существенном предположении, а именно, что число атомов A , перешедших из первой фазы во вторую, равно числу атомов B , перешедших из второй фазы в первую. Это предположение, как будет подробнее показано ниже, не соответствует действительности. Оно соответствует лишь тому механизму взаимной диффузии двух металлов путем пересадки соседних атомов (разного рода), который был предложен Хевеши и на неправильность которого уже неоднократно указывалось. Предположим, однако, что в рассматриваемом случае двух брусков, состоящих из N атомов A и из N атомов B , взаимная диффузия происходит именно таким образом. При таких условиях каждая фаза будет состоять из неизменного числа атомов N , причем с повышением температуры в первой фазе будет возрастать число N' атомов B , а во второй — число N' атомов A ,

Зависимость N' от температуры выражается при этом таким же самым образом, как и в случае разупорядочивающихся сплавов AB , а именно [см. формулу (5) из гл. XVIII] формулой

$$\xi = \operatorname{tg} \frac{v_0 \xi}{2kT}, \quad (1)$$

где

$$\xi = \frac{N - 2N'}{N}. \quad (2)$$

В рассматриваемом случае этот параметр не играет роли степени дальнего порядка; он играет, однако, эквивалентную роль «степени разделения» обоих компонентов, т. е. степени распада интерметаллического раствора AB . Ход этого распада с понижением температуры описывается формулой (1). Роль температуры Кюри играет температура

$$T_0 = \frac{v_0}{2k}, \quad (3)$$

выше которой обе фазы сливаются в одну. При этом энергия v_0 пропорциональна разности $\frac{U_{AA} + U_{BB}}{2} - U_{AB}$.

§ 2. Общие соображения о распаде бинарных сплавов

Наше предположение о том, что число атомов в каждой фазе остается неизменным при обмене их атомами, на самом деле не верно. Неправильность этого допущения (а вместе с ним и лежащего в его основе представления о диффузии, как об обмене атомами) становится особенно очевидной в том случае, когда числа атомов обоих сортов различны ($N_A \neq N_B$) и, в частности, если одно из этих чисел велико по сравнению с другим. Так, например, если $N_A \gg N_B$, то при высоких температурах сплав AB представляет собой разбавленный раствор B в A . При охлаждении этого раствора он распадается на две фазы: 1) раствор B в A и 2) раствор A в B .

Первая фаза сохраняет при этом вначале тот же состав, как и до распада; вторая же возникает в виде чрезвычайно малых зародышей, аналогичных кристаллическим зародышам

в жидкости; при коагуляции всех этих зародышей образуется монолитная фаза с преобладанием атомов B . С дальнейшим понижением температуры первая фаза все более и более обедняется атомами B , а вторая — атомами A , и, в конце концов, при $T \rightarrow 0$ атомы A и B стремятся полностью отделиться друг от друга.

Состав обоих растворов (т. е. концентрация B в A и A в B) в условиях термодинамического равновесия зависит только от температуры и совершенно не зависит от отношения $N_A:N_B$, которым определяется лишь отношение между объемом обеих фаз (точнее, между числами атомов, их образующих). Отношением $N_A:N_B$ определяется также та температура Кюри, при которой начинается распад обеих фаз (т. е., вообще говоря, выделение зародышей одной из фаз в единой исходной фазе). Таким образом, эта температура аналогична температуре фазового превращения первого рода. С другой стороны, она не остается постоянной, но постепенно понижается по мере того, как состав обеих фаз меняется с возрастанием степени их распада, подобно тому, как это имеет место при обычных превращениях второго рода.

Мы увидим ниже, что выпадающая (в форме зародышей) фаза может находиться в агрегатном состоянии, отличном от исходной (единой) фазы, например жидком, если исходная фаза газообразная, или твердом, если она жидкая. В первом случае процесс распада называют конденсацией, а во втором — кристаллизацией. Не следует, однако, забывать, что оба процесса представляют собой вместе с тем начало процесса обособления различных компонентов бинарной системы.

При определенной температуре, называемой *эвтектической*, это обособление может происходить путем *одновременного* выпадения каждой из двух обособляющихся фаз в исходной фазе.

В дальнейшем мы не будем интересоваться *кинетикой* процесса распада (сопровождающегося или не сопровождающегося изменением агрегатного состояния) и рассмотрим этот процесс с термодинамической точки зрения, т. е. с точки зрения условий равновесия между обеими фазами распадающейся бинарной системы, в зависимости от температуры. При этом мы ограничимся сначала тем случаем, когда продукты распада находятся в той же, кристаллической, фазе, как и исходная смесь (или сплав) при более высоких температурах.

§ 3. Общая теория распада твердого бинарного сплава на две твердые фазы

Рассмотрим по-прежнему два кристаллических бруска (см. рис. 73), состоящих соответственно из атомов A в количестве N_A и атомов B в количестве N_B ($N_A \neq N_B$). Предположим, что оба кристалла имеют одинаковую решетку и что атомы A и B способны к взаимной диффузии при контакте между обоими брусками. Отказавшись от допущения, что эта взаимная диффузия осуществляется пересадкой соседних атомов, обозначим через N_{A_1} и N_{B_1} число атомов A и B в первой фазе и через N_{A_2} , N_{B_2} — число атомов A и B во второй фазе. При этом под первой фазой будем подразумевать ту, которая при $T \rightarrow 0$ состоит из одних лишь атомов A , а под второй фазой — ту, которая при этом состоит из одних лишь атомов B .

Согласно определению имеем:

$$N_{A_1} + N_{A_2} = N_A = \text{const} \text{ и } N_{B_1} + N_{B_2} = N_B = \text{const}.$$

Число атомов A , перешедших во вторую фазу, т. е. N_{A_2} , обозначим через N' , а число атомов B , перешедших в первую фазу, N_{B_1} , — через N'' . Общее число атомов в первой фазе

$$N_1 = N_{A_1} + N_{B_1} = N_A + N'' - N',$$

а во второй —

$$N_2 = N_B + N' - N''.$$

Числа N' и N'' , вообще говоря, *не равны* друг другу. Далее, под молярной дробью атомов A и B в первой фазе будем подразумевать отношение

$$C_{A_1} = \frac{N_{A_1}}{N_1} \text{ и } C_{B_1} = \frac{N_{B_1}}{N_1} = 1 - C_{A_1} \quad (4)$$

и, точно так же, во второй фазе

$$C_{A_2} = \frac{N_{A_2}}{N_2} \text{ и } C_{B_2} = \frac{N_{B_2}}{N_2} = 1 - C_{A_2}. \quad (4a)$$

Наша задача состоит в определении чисел $N' = N_{A_2}$ и $N'' = N_{B_1}$ в зависимости от температуры.

Для решения ее мы воспользуемся статистическим методом, основанным на применении теоремы Больцмана.

Обозначим потенциальную энергию атома A соответственно в первой и второй фазах через W_{A_1} и W_{A_2} ; аналогичные величины для атома B обозначим через W_{B_1} и W_{B_2} . Мы имеем при этом:

$$\left. \begin{aligned} W_{A_1} &= -z(U_{AA}C_{A_1} + U_{AB}C_{B_1}), \\ W_{A_2} &= -z(U_{AA}C_{A_2} + U_{AB}C_{B_2}) \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

и

$$\left. \begin{aligned} W_{B_1} &= -z(U_{BA}C_{A_1} + U_{BB}C_{B_1}), \\ W_{B_2} &= -z(U_{BA}C_{A_2} + U_{BB}C_{B_2}) \end{aligned} \right\} \quad (5a)$$

в предположении, что пропорция атомов обоого сорта около одного из них в каждой фазе равна общей пропорции их во всей фазе. Это предположение в действительности, конечно, не верно, так же как не верно отождествление дальнего порядка с ближним. Мы не будем, однако, принимать во внимание соответствующее различие, так же как мы не учитывали его в случае сплавов первого рода.

Отношение числа атомов A во второй и первой фазах определяется формулой

$$\frac{N'}{N_{A_1}} = \frac{N_{A_2}}{N_{A_1}} = \frac{V_2 e^{-\frac{W_{A_2}}{kT}}}{V_1 e^{-\frac{W_{A_1}}{kT}}} = \frac{V_2}{V_1} e^{-\frac{W_{A_2} - W_{A_1}}{kT}}$$

При этом, если наше предположение об одинаковости решеток обоих компонентов и их соединения правильно, отношение объемов должно равняться отношению числа атомов в соответствующих фазах, т. е. $\frac{V_2}{V_1} = \frac{N_2}{N_1}$. Таким образом,

$$\frac{N_{A_2}}{N_{A_1}} = \frac{N_2}{N_1} e^{-\frac{W_{A_2} - W_{A_1}}{kT}} \quad (6)$$

и, точно так же,

$$\frac{N_{B_2}}{N_{B_1}} = \frac{N_2}{N_1} e^{-\frac{W_{B_2} - W_{B_1}}{kT}} \quad (6a)$$

Используя здесь (4) и (4a), получаем окончательно:

$$\frac{C_{A_2}}{C_{A_1}} = e^{-\frac{W_{A_2} - W_{A_1}}{kT}} \quad (7)$$

$$\frac{C_{B_2}}{C_{B_1}} = e^{-\frac{W_{B_2} - W_{B_1}}{kT}} \quad (7a)$$

Эти два уравнения содержат лишь молярные дроби компонентов в обеих фазах, при равновесии последних друг с другом, и не содержат N_1 и N_2 , т. е. общего числа атомов в каждой из них. Эти числа могут быть определены из уравнений

$$\left. \begin{aligned} N_1 C_{A_1} + N_2 C_{A_2} &= N_A, \\ N_1 C_{B_1} + N_2 C_{B_2} &= N_B, \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

выражающих так называемое «правило рычага». Так как в силу (4) и (4а) $C_{A_1} + C_{B_1} = 1$ и $C_{A_2} + C_{B_2} = 1$, то из четырех молярных дробей, фигурирующих в этих уравнениях, мы можем в качестве независимых переменных взять две, например C_{B_1} и C_{B_2} . Эти две величины должны иметь различные значения для всех температур, лежащих ниже некоторой температуры Кюри — или *температуры распада* — T_0 , при которой они (т. е. определяемые ими составы обеих фаз) становятся тождественными. Эта температура по (7) и (7а) определяется очевидными условиями

$$W_{B_2} - W_{B_1} = 0 \text{ и } W_{A_2} - W_{A_1} = 0$$

[см. выражения (5) и (5а) для W_{A_1} , W_{B_1}], которые превращаются в тождества, если в них подставить:

$$C_{A_1} = C_{A_2} \text{ и } C_{B_1} = C_{B_2}.$$

Таким образом, искомая температура остается фактически неопределенной. Для определения ее найдем из (7) и (7а) выражение для kT :

$$kT = - \frac{W_{A_2} - W_{A_1}}{\ln C_{A_2} - \ln C_{A_1}} = - \frac{W_{B_2} - W_{B_1}}{\ln C_{B_2} - \ln C_{B_1}}. \quad (9)$$

Второе из этих уравнений устанавливает связь между C_{B_1} и C_{B_2} при данной температуре. Так как при $T = T_0$ оба выражения для kT приобретают вид неопределенности типа $\frac{0}{0}$, то для фактического вычисления T_0 необходимо заменить числитель и знаменатель каждой дроби их дифференциалами. Мы получаем при этом, согласно (5) и (5а), и так как при $T = T_0$ имеем $dC_{A_i} = -dC_{B_i}$ ($i = 1, 2$):

$$\begin{aligned} -d(W_{A_2} - W_{A_1}) &= z(U_{AB} - U_{AA})(dC_{B_2} - dC_{B_1}), \\ -d(W_{B_2} - W_{B_1}) &= z(U_{BB} - U_{AB})(dC_{B_2} - dC_{B_1}) \end{aligned}$$

и, далее,

$$d(\ln C_{A_2} - \ln C_{A_1}) = \frac{dC_{A_2}}{C_{A_2}} - \frac{dC_{A_1}}{C_{A_1}} = \frac{dC_{B_1}}{C_{A_1}} - \frac{dC_{B_2}}{C_{A_2}} = \frac{dC_{B_1} - dC_{B_2}}{C_A},$$

$$d(\ln C_{B_2} - \ln C_{B_1}) = \frac{dC_{B_2}}{C_{B_2}} - \frac{dC_{B_1}}{C_{B_1}} = \frac{dC_{B_2} - dC_{B_1}}{C_B},$$

так как, по определению, в точке T_0 : $C_{A_1} = C_{A_2} = C_A$ и $C_{B_1} = C_{B_2} = C_B$. Таким образом,

$$kT_0 = z(U_{AA} - U_{AB})C_A = z(U_{BB} - U_{AB})C_B. \quad (10)$$

Отсюда следует:

$$C_A + C_B = \frac{kT_0}{z(U_{AA} - U_{AB})} + \frac{kT_0}{z(U_{BB} - U_{AB})} = 1,$$

т. е.

$$kT_0 = \frac{z}{2} \frac{(U_{AA} - U_{AB})(U_{BB} - U_{AB})}{\frac{U_{AA} + U_{BB}}{2} - U_{AB}}. \quad (11)$$

Из этого равенства — или, еще лучше, из предыдущего — видно, что задача имеет смысл (т. е. $kT_0 > 0$) лишь в том случае, если не только

$$\frac{U_{AA} + U_{BB}}{2} - U_{AB} > 0,$$

но если в отдельности

$$U_{AA} > U_{AB} \text{ и } U_{BB} > U_{AB}.$$

Температуре Кюри T_0 соответствует вполне определенное соотношение между концентрациями (молярными дробями) обоих компонентов; действительно, из (10) имеем:

$$\frac{C_B}{C_A} = \frac{C_B}{1 - C_B} = \frac{U_{AA} - U_{AB}}{U_{BB} - U_{AB}}, \quad (12)$$

которое обращается в единицу при $U_{AA} = U_{BB}$. В последнем случае кривая распада имеет симметричный вид (рис. 74). При всяком ином составе смеси, т. е. при $N_A \neq N_B$, распад начинается при более низкой температуре $T < T_0$ и совершается таким образом, чтобы при любой температуре $T' < T$, $\frac{N_2}{N_1} = \frac{C'A'}{C'B'}$ [«правило рычага», вытекающее из (8)].

Если $U_{AA} \neq U_{BB}$, кривая распада имеет несимметричный вид; максимум ее соответствует:

$$\frac{N_B}{N_A} = \frac{U_{AA} - U_{AB}}{U_{BB} - U_{AB}}.$$

Уравнение распада (9) может быть переписано в виде

$$kT = \frac{z(U_{AA} - U_{AB})(C_{B_1} - C_{B_2})}{\ln(1 - C_{B_2}) - \ln(1 - C_{B_1})} = \frac{z(U_{BB} - U_{AB})(C_{B_1} - C_{B_2})}{\ln C_{B_1} - \ln C_{B_2}}.$$

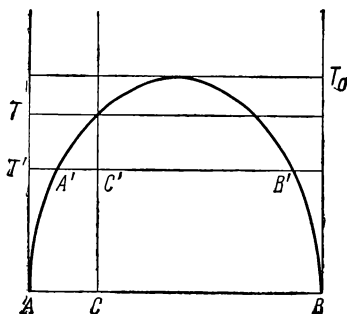


Рис. 74.

В симметричном случае оно сводится к

$$C_{B_2} = 1 - C_{B_1} \quad (13)$$

и

$$kT = z \left(\frac{U_{AA} + U_{BB}}{2} - U_{AB} \right) \frac{(2C_{B_1} - 1)}{\ln \frac{C_{B_1}}{1 - C_{B_1}}}. \quad (14)$$

При этом $\frac{U_{AA} + U_{BB}}{2}$ заменяется через $U_{AA} = U_{BB}$.

Множитель

$$\frac{2C_{B_1} - 1}{\ln \frac{C_{B_1}}{1 - C_{B_1}}}$$

достигает максимума ($1/2$) при $C_{B_1} = \frac{1}{2}$, стремясь, как нетрудно видеть, к нулю при $C_{B_1} \rightarrow 0$ и $C_{B_1} \rightarrow 1$.

§ 4. Диаграммы плавкости

Хотя изложенная выше теория была развита нами для случая смещения (или распада) двух твердых изоморфных веществ, однако она, с незначительными изменениями, может применяться к случаю твердых неизоморфных кристаллов, а также веществ, находящихся при рассматриваемых температурах в жидком состоянии (например, два расплавленных металла). Как известно, большинство жидкостей, не смешивающихся друг с другом при комнатной температуре (т. е. лишь частично растворяющихся друг в друге, образуя два взаимно-насыщенных жидких раствора), при достаточно высоких температурах, превышающих «критическую температуру смещения», полностью смешиваются в любых пропорциях, образуя единую жидкую фазу. Для того чтобы распространить предыдущую теорию на эти случаи, достаточно ввести различные значения координационного числа z для различных фаз, рассматривая эти числа как медленно меняющиеся функции концентраций обоих компонентов в этих фазах.

Особенно большой интерес для техники представляют те случаи, когда распад смеси сопровождается фазовым превращением первого рода, т. е. переходом одной из фаз из газообразного состояния в жидкое или из жидкого в твердое. Последний случай встречается в металлургии и иллюстрируется так называемыми «диаграммами плавкости».

Простейшие диаграммы плавкости соответствуют тому (несколько идеализированному) случаю, когда оба компонента являются практически нерастворимыми в твердой фазе. Таким образом, при распаде жидкого сплава AB один из компонентов, скажем B , выделяется в виде чистых кристаллов (например, выделение кристаллов соли из пересыщенного раствора последней в воде или же выделение льда в пересыщенном растворе воды в соли), тогда как невыделившаяся часть B остается в концентрирующемся жидком растворе.

Диаграмма плавкости имеет в этом случае вид, изображенный на рис. 75, т. е. совершенно непохожий на диаграмму распада твердого или жидкого раствора, изображенного на рис. 74. А именно, максимуму (точке Кюри) на рис. 74 соответствует на рис. 75 минимум (так называемая эвтектическая точка).

Это различие непосредственно вытекает из существа дела, нисколько не противореча теории предыдущего параграфа и лишь требуя дальнейшего ее обобщения. В рассматриваемом случае это обобщение сводится к тому, что энергии U_{AA} , U_{AB} и U_{BB} принимают различные значения для разных агрегатных состояний, т. е. для разных фаз, поскольку последние связаны с различными агрегатными состояниями. А именно, в жидком состоянии величины U_{AA} и U_{BB} считаются малыми по сравнению с их значениями в твердом состоянии, а величина U_{AB} , наоборот, в твердом состоянии считается относительно малой или даже отрицательной (что практически исключает растворимость в твердой фазе). При таких условиях понижение температуры вызывает выпадение более «тугоплавкого» компонента B в твердом состоянии, причем количество соответствующей фазы постепенно возрастает, а температура ее выделения из расплава AB понижается.

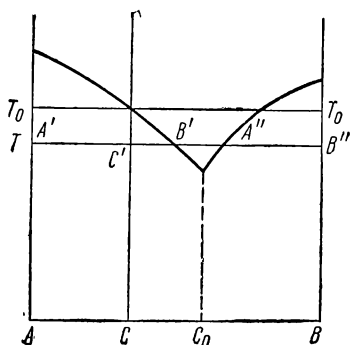


Рис. 75.

Вопрос этот может быть решен количественным образом с помощью того же самого статистического метода, который мы уже применили в предыдущем параграфе.

Двухфазную систему, состоящую из кристаллов A и из жидкого раствора A в B , можно рассматривать как аналог более простой системы, в которой жидкий раствор A в B заменен насыщенным паром A . При этом необходимо лишь заменить скрытую теплоту испарения A скрытой теплотой растворения A в B . Эту скрытую теплоту, т. е. разность потенциальных энергий A в растворе [1] и в кристалле [2], можно согласно (5) представить в виде

$$W_{A_1} - W_{A_2} = z(U_{AA} - U_{AA}C_{A_1} - U_{AB}C_{B_1}),$$

поскольку $C_{B_2} = 0$ и $C_{A_2} = 1$.

Имея в виду возможное различие энергий связи в обеих фазах, можно положить, используя (4):

$$W_{A_1} - W_{A_2} \equiv W_A = W_0 - W_1C_{A_1}, \quad (15)$$

где W_0 и W_1 — постоянные. Первая из них представляет собой энергию растворения одного атома A в чистом B ; второй член в (15) представляет собой уменьшение энергии растворения при наличии соответствующего количества атомов A в растворе.

В предположении $C_{A_1} \ll 1$ этим членом можно пренебречь и рассматривать растворение A как простое испарение в нейтральную среду (образованную атомами B) со скрытой теплотой испарения W_0 . В общем случае объемная концентрация «насыщенного пара» определяется формулой

$$n_{A_1} = n_{A_2} \cdot e^{-\frac{W_A}{kT}} \quad (16)$$

где n_{A_2} представляет собой объемную концентрацию атомов A в кристалле. Формула эта имеет приближенный характер, основанный на замене реальных межуатомных сил поверхностным силовым полем, соответствующим работе выхода W_A для одного атома A . Она, однако, правильно описывает явление «насыщения» раствора как увеличение его концентрации n_{A_1} при повышении температуры.

Это поведение рассматриваемой системы описывается графически левой половиной рис. 75, где точки A' и B' представляют кристаллическую и жидкую фазы системы с составом $C \left(AC = \frac{N_B}{N_A + N_B} \right)$ при температуре T . Отношение длины отрезка $C'B'$ к длине отрезка $C'A'$ равно отношению количества кристаллической фазы A к количеству растворенной фазы; состав последней характеризуется абсциссой точки B' , в которой кривая пересекается горизонтальной прямой, изображающей температуру. Как видно из чертежа, при повышении последней расстояние $C'B'$ сокращается, что соответствует уменьшению количества кристаллической фазы, пока, наконец, в некоторой точке T_0 она не исчезает вовсе. Эта точка определяется очевидным условием совпадения состава растворенной фазы с составом всей системы.

Аналогичный смысл имеет правая половина рис. 75 для систем, состав которых находится справа от эвтектической точки C_0 . В этом случае система состоит из кристаллов B и из раствора B в A с объемной концентрацией

$$n_{B_1} = n_{B_2} e^{-\frac{W_B}{kT}} \quad (16a)$$

Эвтектическая точка характеризуется тем, что оба раствора (A в B и B в A) становятся в ней идентичными, имея тот состав, который характеризует систему в целом. Заменяя объемную концентрацию молярной дробью и замечая, что (при принятых нами упрощениях)

$$\frac{n_{A_1}}{n_{A_2}} = \frac{N_{A_1} \cdot V_2}{N_{A_2} \cdot V_1} = \frac{N_{A_1}}{N_1} \cdot \frac{N_2}{N_{A_2}} = \frac{N_{A_1}}{N_1} = C_{A_1},$$

мы можем переписать (16) и (16а) в виде

$$C_{A_1} = e^{-\frac{W_A}{kT}} \quad C_{B_1} = e^{-\frac{W_B}{kT}}$$

Если в этих равенствах отождествить

$$C_{A_1} \text{ с } C_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} \text{ и } C_{B_1} \text{ с } C_B = \frac{N_B}{N_A + N_B},$$

то они определяют температуры, при которых твердые фазы исчезают, т. е. обе граничные кривые, составляющие кривую рис. 75. Эвтектическая точка, представляющая собой точку пересечения обеих кривых, может быть, следовательно, определена равенствами

$$C_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} = e^{-\frac{W_A^0 - W'_A C_A}{kT}}$$

$$C_B = \frac{N_B}{N_A + N_B} = e^{-\frac{W_B^0 - W'_B C_B}{kT}}$$

Из этих равенств в связи с $C_A + C_B = 1$ можно получить состав эвтектики и эвтектическую температуру. В простейшем случае симметричной системы мы можем положить:

$$C_A = C_B = \frac{1}{2} \text{ и } e^{-\frac{W^0 - \frac{1}{2} W'}{kT}} = \frac{1}{2},$$

т. е.

$$kT_0 = \frac{W^0 - \frac{1}{2} W'}{\ln 2}. \quad (17)$$

Ниже эвтектической точки расплав затвердевает с одновременным выделением кристаллов A и кристаллов B , поскольку

оба компонента считаются нерастворимыми в твердом состоянии. Таким образом, диаграмма рис. 75 должна быть дополнена горизонтальной линией, проходящей через эвтектическую точку и представляющей собой границу между частично жидкой и твердой фазами (рис. 76).

В действительности оба компонента взаимно растворимы в твердой фазе. Случаю малой растворимости соответствует диаграмма рис. 77; при хорошей растворимости получается диаграмма типа «двойной сигары» (рис. 78). Диаграмма рис. 79

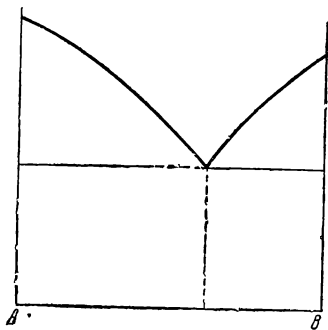


Рис. 76.

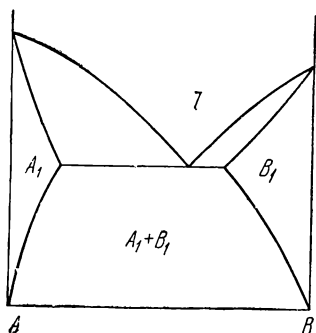


Рис. 77.

изображает общий случай двух растворимых компонентов. Верхние линии представляют собой границы так называемого «ликвидуса», т. е. области единой жидкой фазы.

Слева от эвтектической точки (рис. 77) при охлаждении выделяется твердая фаза, состоящая преимущественно из атомов A , и жидкая, обогащенная атомами B . В области A_1 получаются только кристаллы с малым содержанием B , в области B_1 — кристаллы с малым содержанием A . Окаймляющие эти области линии называются линиями «солидуса». Область $A_1 + B_1$ является двухфазной, представляя собой твердый раствор B в A и A в B .

Аналогичные соотношения характеризуют газообразные смеси, в которых при достаточно низкой температуре обособляются жидкие фазы. Обычно, впрочем, в этом случае эвтектическая точка отсутствует, и «двойная сигара» (рис. 78) заменяется «простой сигарой» (рис. 79), ограниченной сверху

линией газовой смеси и снизу линией жидкой смеси. В промежуточной области сосуществуют жидкая фаза одной концентрации и газообразная — другой.

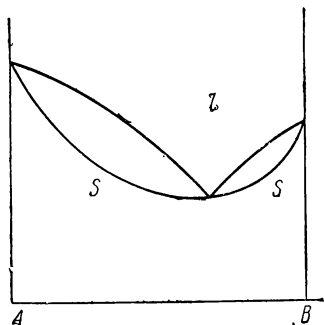


Рис. 78.

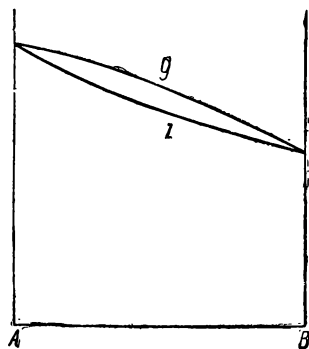


Рис. 79.

Очень интересным образом видоизменяется при этом понятие критической температуры. Мы не имеем, однако, возможности останавливаться подробнее на относящихся сюда вопросах.

§ 5. Растворение газов в твердых и жидких телах

В заключение мы рассмотрим вкратце вопрос, имеющий весьма существенное для металлургии значение, именно вопрос о растворении газов в жидкостях (в частности в расплавленных металлах) и в твердых телах.

В то время как взаимная растворимость жидких и твердых тел с повышением температуры возрастает, растворимость газов — *понижается*. Это обстоятельство объясняется тем, что энергия растворения газа в жидкой или твердой среде является отрицательной, тогда как в случае частиц жидких или твердых тел, которые мы рассматривали выше, она является, как правило, положительной. Это различие непосредственно связано с тем, что при рассматриваемых температурах растворимое вещество (*B*) является *газом*, т. е. что связь между его частицами (ввиду их отдаленности друг от друга) практически отсутствует.

При таких условиях энергия растворения при малой концентрации газа равна — zU_{AB} , совершенно независимо от ве-

личины U_{BB} , поскольку в газообразном состоянии частицы B не взаимодействуют друг с другом. При больших концентрациях растворенного газа энергия растворения несколько уменьшается по абсолютной величине согласно формуле

$$W_B = W_{B_2} - W_{B_1} = -zU_{AB} + zU_{AB}C_{B_2}, \quad (18)$$

которая вытекает из формул (4а), если под 1 подразумевать газообразную фазу ($C_{A_1} = 0$; $C_{B_1} = 1$; $U_{BB} = 0$), а под 2 — раствор. Для вычисления концентрации растворенного газа формула (6) совершенно непригодна, так как она основана на допущении $\frac{V_2}{V_1} = \frac{N_2}{N_1}$, которое имеет место (и то лишь приближенным образом) для конденсированных (т. е. твердых или жидких) фаз. Если фаза 2 является конденсированной, а фаза 1 — газообразной, то

$$V_1 = \frac{N_1 k T}{p},$$

где p — давление газа, и, следовательно,

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_2}{N_1} \cdot \frac{p}{kT}.$$

Таким образом, формула (5а) заменяется следующей:

$$\frac{N_{B_2}}{N_{B_1}} = \frac{V_2}{N_1} \cdot \frac{p}{kT} e^{\frac{zU_{AB}(1-C_{B_2})}{kT}}$$

или, так как $N_{B_1} = N_1$,

$$n_{B_2} = \frac{p}{kT} e^{\frac{zU_{AB}(1-C_{B_2})}{kT}} \quad (19)$$

где $n_{B_2} = \frac{N_{B_2}}{V_2}$ — число частиц газа в единице объема раствора (объемная концентрация). Пропорциональность этого числа давлению газа выражает закон Генри. Заметим, что формулу (19), пренебрегая величиной $C_{B_2} \ll 1$ в показателе, можно переписать в виде

$$\frac{p_2}{p} = e^{\frac{zU_{AB}}{kT}}$$

где $p_2 = n_{B_2} \cdot kT$ — осмотическое давление растворенного газа. Эту формулу можно получить непосредственно, рассматривая равновесие между поглощенным и наружным газом и под-разумевая под испарением удаление поглощенного газа наружу. Мы имеем при этом для отношения объемных концентраций или, что то же самое, давлений

$$\frac{n_2}{n} = e^{-\frac{zU_{AB}}{kT}} \quad (19a)$$

что совпадает с предыдущим результатом $\left(n = \frac{kT}{p}\right)$

При повышении температуры растворенный газ должен испаряться наружу, если растворителем служит твердое тело. В случае, если растворителем служит жидкость, он может также испаряться «внутрь», т. е. жидкость может вскипать, благодаря выделению растворенного газа в виде пузырьков (так же как и при обычном кипении). При этом условие равенства парциального давления газа в пузырьках его внешнему давлению всегда является выполненным. Поэтому кратковременное вскипание может быть всегда вызвано незначительным уменьшением внешнего давления p (например при открытии сосуда с «газированной» жидкостью).

Предыдущие соображения несколько осложняются в том случае, если мы имеем дело с растворением какого-либо *сложного* газа, который при этом испытывает химическое разложение. Так, например, при растворении водорода в металле (твердом или жидком) молекулы его диссоциируют, более или менее полностью, на атомы, а последние — на протоны и коллективизированные электроны. Этот процесс до некоторой степени аналогичен электролитической диссоциации ионных молекул (типа NaCl) в воде. В случае практически полной диссоциации водорода на атомы (ионизация последних не играет роли, поскольку электроны постукают в «общий котел») объемная концентрация растворенного газа оказывается пропорциональной квадратному корню из внешнего давления. В самом деле, из условия равновесия между растворенными атомами и молекулами водорода имеем:

$$\frac{n_B'^2}{n_B} = \text{const},$$

где n'_B — объемная концентрация атомов, а n_B — молекул. С другой стороны, согласно предыдущему

$$n_B = \frac{p}{kT} e^{\frac{zU_{AB}}{kT}}$$

откуда следует $n'_B \sim \sqrt{p}$. Останавливаться на этом вопросе более подробно мы не имеем возможности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, Статистическая физика, Изд. АН СССР, 1948.
2. Я. С. Уманский, Б. Н. Финкельштейн, М. Е. Блантер, Физические основы металловедения, Металлургиздат, 1949.

ГЛАВА XX

КИНЕТИКА РАСПАДА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Вопрос о бинарных системах и, в частности, о твердых растворах рассматривался нами выше с чисто термодинамической точки зрения, т. е. с точки зрения равновесия между различными соприкасающимися фазами.

Переходя к исследованию *кинетики* процесса их распада, мы должны прежде всего отметить следующее. Распад пересыщенного твердого раствора AB (при понижении температуры) начинается с возникновения зародышей новообразующейся фазы B (например карбида железа в случае железа, содержащего пересыщенный раствор углерода). Далее, эти зародыши растут за счет уменьшения концентрации пересыщенного раствора соответствующих атомов (B) в исходной фазе (A), которая играет по отношению к зернам роль дисперсной среды. После того как концентрация раствора становится близкой к насыщению, более крупные зерна продолжают укрупняться за счет более мелких вследствие того, что равновесная концентрация для первых несколько меньше, чем для вторых. Последний процесс должен продолжаться теоретически вплоть до полного отделения фазы B в виде монолитного кристалла в фазе A . Практически, конечно, он прекращается гораздо раньше.

Прежде чем рассматривать процесс изменения во времени функции распределения зерен выпадающей фазы (B) по их размерам, мы рассмотрим несколько более простой процесс — кинетики фазовых превращений в случае системы, состоящей из *одного* только компонента. В этом случае возникновение новой фазы также происходит путем образования и роста ее зародышей (капелек жидкости в пересыщенном паре, пузырьков пара в перегретой жидкости, кристаллических зародышей в переохлажденной жидкости и т. д.).

Наша задача состоит в нахождении статистического распределения зародышей в фазе A при заданных внешних условиях, характеризуемых температурой T , давлением p и другими параметрами (например магнитным и электрическим полем и т. д.), которые могут определять условия равновесия. Для простоты мы будем принимать во внимание только температуру и давление, а также сопряженные с ними «экстенсивные» параметры — энтропию и объем. При таких условиях зародыши могут быть охарактеризованы их объемом v (который, конечно, должен быть малым по сравнению с полным объемом всей рассматриваемой системы) или числом простых частиц g , из которых они составлены. Статистическое распределение зародышей должно характеризоваться функцией f_g , равной числу зародышей, состоящих из g простых молекул.

Это описание, конечно, не полно. Зародыши одинаковой величины могут иметь различные формы; мы, однако, ограничимся формой, соответствующей минимуму свободной энергии поверхности (в случае капель жидкости или пузырьков газа — сферической). Результаты простой теории не изменяются существенным образом при учете других форм, наряду с наиболее выгодной.

При этом упрощающем условии наша задача, состоящая в определении функции распределения f_g , может быть решена следующим образом.

Пусть $\varphi_A(p, T)$ и $\varphi_B(p, T)$ обозначают термодинамические потенциалы соответствующих фаз, отнесенные к одной молекуле. Точка или, вернее, кривая превращения (p, T) определяется условием $\varphi_A = \varphi_B$. Мы предположим, что p имеет заданное значение p_0 , соответствующее определенной температуре превращения T_0 ; далее, мы будем предполагать, что действительная температура T отличается от T_0 , так что значение φ_A меньше того значения φ_B , которое соответствует в грубой термодинамической теории давлению p_0 . Согласно исправленной термодинамической теории, которая принимает во внимание флуктуации, в фазе A должно находиться некоторое число зародышей с потенциалом $\varphi(p_0, T)$.

Превращение g молекул фазы A в зародыш фазы B соответствует изменению потенциала всей системы на $g[\varphi_B(p_0, T) - \varphi_A(p_0, T)]$ плюс *поверхностный потенциал* между зародышем и окружающей его фазой A . Этот поверхностный потенциал может быть записан в форме $\alpha g^{2/3}$, где

число $g^{2/3}$ пропорционально поверхности зародыша, в то время как α характеризует поверхностное натяжение на границе между обеими фазами A и B .

Полное возрастание термодинамического потенциала равно, следовательно,

$$\Delta\Phi = (\varphi_B - \varphi_A) g + \alpha g^{2/3}. \quad (1)$$

Заметим, что

$$g = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{r^3}{\omega_B},$$

где ω_B — объем, приходящийся на одну частицу в жидкой фазе, а $\alpha g^{2/3} = 4\pi r^2 \sigma$, где σ — поверхностное натяжение рассматриваемой жидкости.

Согласно общей теории флуктуаций вероятность состояния, соответствующего увеличению потенциала Φ на $\Delta\Phi$, пропорциональна $e^{-\frac{\Delta\Phi}{kT}}$

Так как число зародышей, состоящих из g простых частиц, в состоянии статистического равновесия должно быть пропорциональным вероятности их образования, то отсюда следует, что функция распределения должна иметь вид

$$f_g = N \cdot e^{-\frac{\Delta\Phi}{kT}} \quad (2)$$

где $N = \text{const.}$

В случае устойчивого термодинамического равновесия потенциал φ_B должен быть больше φ_A . Поэтому оба слагаемых в формуле (1) должны иметь положительный знак и, следовательно, функция f_g должна монотонно убывать с возрастанием g (почти экспоненциально).

Не следует думать, что зародыш, состоящий из большого числа простых частиц, может возникнуть *внезапно*, путем одновременного сближения всех этих частиц. На самом деле рост зародыша происходит путем *постепенного* присоединения отдельных частиц (молекул или атомов) исходной фазы, причем этот рост может чередоваться со столь же постепенным распадом (в случае, например, зародышей жидкой фазы в паре распад зародыша представляет собой испарения капли, а рост — конденсацию пара на ее поверхности).

§ 1. Гетерофазные флуктуации в термодинамически-равновесных системах

Наличие маленьких зародышей новой фазы в практически гомогенном веществе (твердом, жидком или газообразном) допускалось ранее только в случае перегрева или переохлаждения, т. е. в случае термодинамически-неустойчивых (или, вернее, метастабильных) состояний. Это ограничение на самом деле ничем не оправдано. Во всяком реальном газе наряду с обычными флуктуациями плотности, которые не связаны с изменением агрегатного состояния, могут — или, вернее, *должны* — происходить флуктуации, соответствующие образованию плотных молекулярных комплексов, которые можно трактовать как зародышевые капли жидкой или твердой фазы. Таким образом, например, в реальном газе, находящемся в состоянии равновесия, уже содержатся, хотя бы в незначительном количестве, зародыши жидкой или твердой фазы, в которую он стремится перейти при достаточном пересыщении. Флуктуации, приводящие к образованию подобных зародышей, мы будем называть *гетерофазными* (в отличие от обычных, или «гомсфазных», которые не связаны с изменением агрегатного состояния). Подобные флуктуации наблюдаются в действительности и притом не только в парах, близких к насыщению, но даже выше критической температуры; в обоих случаях наличие жидких капель в газообразной системе может быть установлено экспериментально путем исследования комбинационного рассеяния света, которое для жидкого состояния имеет существенно иной характер, чем для газообразного.

Представим себе вещество, которое может находиться в двух различных состояниях (фазах) A и B вблизи точки перехода $A \rightarrow B$.

В противоположность грубой термодинамической трактовке мы предположим, что еще до начала обычного скачкообразного превращения A в B система, называемая A , не вполне гомогенна, но содержит зародыши фазы B (в форме капель жидкости, пузырьков пара, кристаллических зародышей и т. п.). Эту реальную гетерогенную систему, соответствующую «предпереходному» состоянию идеализированной системы A , мы обозначим через Ab .

Совокупность зародышей различных размеров вместе с «дисперсионной средой» A , в которой они существуют, можно

рассматривать как некоторую систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, причем молекулам разного сорта соответствуют зародыши различных размеров.

Если температура T лежит достаточно близко к T_0 , то разность термодинамических потенциалов $\varphi_B - \varphi_A$ или

$$[\varphi_B(p_0, T) - \varphi_B(p_0, T_0)] - [\varphi_A(p_0, T) - \varphi_A(p_0, T_0)]$$

сводится приближенно к

$$\left[\left(\frac{\partial \varphi_B}{\partial T} \right)_0 - \left(\frac{\partial \varphi_A}{\partial T} \right)_0 \right] (T - T_0) = (S_A^0 - S_B^0) (T - T_0),$$

где S_A^0 и S_B^0 — энтропии соответствующих фаз, отнесенные к одной молекуле в точке термодинамического равновесия $T = T_0$. Вводя скрытую теплоту перехода $q = T_0 (S_B^0 - S_A^0)$, имеем:

$$\varphi_B - \varphi_A = -q \frac{T - T_0}{T_0}. \quad (3)$$

Если q положительно, T должно быть больше T_0 , и наоборот. При приближении T к T_0 разность $\varphi_B - \varphi_A$ стремится к нулю. Этому соответствует быстрое увеличение числа (и размеров) зародышей.

§ 2. Зародыши критических размеров в термодинамически-неравновесных системах и скорость фазовых превращений

До сих пор мы рассматривали гетерофазные флуктуации в термодинамически-равновесных состояниях. Хорошо известно, однако, что термодинамическая точка превращения может быть пройдена без заметных следов макроскопического превращения $A \rightarrow B$ с образованием переохлажденной или перегретой жидкости, переохлажденного пара и т. д.

Существование подобных неравновесных состояний объясняется тем, что переход из A в B , поскольку он идет путем образования зародышей B , окруженных фазой A , является весьма медленным процессом.

Оценим скорость этого процесса в случае конденсации пересыщенного пара, как функцию степени пересыщения (или переохлаждения, если давление остается постоянным).

В случае пересыщенного пара разность потенциалов $\varphi_B - \varphi_A$ становится отрицательной. Отсюда следует, что функция рас-

пределения f_g не убывает монотонно с возрастанием g , как ранее, но сначала убывает, а затем начинает возрастать.

В самом деле, вводя обозначение

$$\frac{\varphi_B - \varphi_A}{kT} = \beta (< 0) \quad \text{и} \quad \frac{\alpha}{kT} = \mu,$$

т. е. полагая

$$\frac{\Delta\Phi}{kT} = -|\beta|g + \mu g^{2/3},$$

мы видим, что при достаточно малых значениях g в этом выражении преобладает второй — положительный член. Зависимость $\frac{\Delta\Phi}{kT}$ от g представлена графически на рис. 80 сплошной линией (пунктирная соответствует случаю $\varphi_B - \varphi_A > 0$). Максимум $\frac{\Delta\Phi}{kT}$, которому соответствует минимум функции f_g , достигается при «критическом» значении $g = g^*$, определяемом формулой

$$g^* = \left(\frac{2}{3} \frac{\mu}{|\beta|} \right)^3 \quad (4)$$

или, так как $|\beta| = \frac{q}{kT} \frac{T_0 - T}{T_0}$,

$$g^* = \frac{8}{27} \left(\frac{\alpha T_0}{q(T_0 - T)} \right)^3 \quad (4a)$$

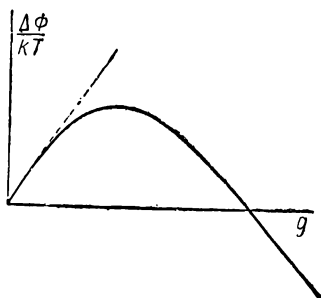


Рис. 80.

В области $g > g^*$ функция f_g возрастает примерно как $e^{|\beta|g}$.

Так как зародыши b при их постепенном росте должны обязательно пройти через «узкое место», соответствующее критическим размерам g^* , то скорость процесса $A \rightarrow B$, т. е. конденсации пересыщенного пара, должна быть пропорциональна минимальному значению f_g , которое может быть представлено в виде

$$f_{g^*} = Ne^{-\frac{1}{3}\mu g^{2/3}}$$

или, так как

$$\mu = \frac{\alpha}{kT} \quad \text{и} \quad \alpha g^{2/3} = 4\pi r^2 \sigma,$$

$$f_{g^*} = Ne^{-\frac{4\pi \sigma r^{*2}}{3kT}} \quad (5)$$

где r^* — критический радиус жидкой капли, который связан с g^* соотношением $\frac{4\pi}{3}r^{*3}/\omega = g^*$, где ω — объем, приходящийся на одну частицу (в жидкой фазе). Радиус r^* может быть определен непосредственно из условия максимума выражения

$$\Delta\Phi = \frac{4\pi}{3\omega}(\varphi_B - \varphi_A)r^3 + 4\pi r^2\sigma,$$

которое дает при $\varphi_B - \varphi_A = -|q|\frac{T_0 - T}{T_0}$

$$r^* = \frac{2\sigma\omega \cdot T_0}{|q|(T_0 - T)}. \quad (5a)$$

Заметим, что при $T = T_0$, $r^* = \infty$ и $f_{g^*} = 0$. Это означает, что в случае насыщенного пара скорость конденсации равна нулю.

Под скоростью конденсации пересыщенного пара мы будем подразумевать число молекул, которые присоединяются за одну секунду к зрелым зародышам, достигшим критических размеров. Если при этом все зародыши, перешедшие через критический возраст, удаляются, а сконденсировавшиеся молекулы пара заменяются новыми, то процесс конденсации приобретает стационарный характер, причем скорость его может быть выражена произведением числа критических зародышей f_{g^*} на число молекул пара I^* , которые конденсируются на поверхности одного из них за единицу времени.

В случае отсутствия каких-либо посторонних веществ, препятствующих движению молекул газа,

$$I^* = n_A \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} 4\pi r^{*2}, \quad (6)$$

где n_A — число молекул в единице объема.

С возрастанием «степени пересыщения», т. е. разности $T_0 - T$, произведение $I^*f_{g^*}$ монотонно возрастает, и притом чрезвычайно быстро, обращаясь практически в бесконечность, когда концентрация пара n_A превышает в несколько раз (в случае водяного пара в шесть-семь раз) нормальное значение, соответствующее температуре T .

Необходимо, однако, отметить, что все те превращения $A \rightarrow B$, которые происходят в конденсированной (т. е. жидкой или твердой) фазе, например кристаллизация пересыщенных

растворов в жидкой или твердой среде, ускоряются с понижением температуры лишь до некоторой оптимальной температуры T_1 , после чего с дальнейшим понижением температуры вновь замедляются и даже практически вовсе останавливаются. Сказанное относится, в частности, к процессам кристаллизации переохлажденных жидкостей и к переходу ряда жидкостей с большой вязкостью при быстром охлаждении в твердое аморфное состояние без кристаллизации.

Эта аномалия может быть объяснена наличием некоторой *энергии активации* U , необходимой для превращения $A \rightarrow B$ в конденсированной системе. Мною было показано в 1932 г., что U можно отождествлять с энергией активации, определяющей температурную зависимость коэффициента вязкости в выражении $\eta = \text{const } e^{\frac{U}{kT}}$ или коэффициент диффузии $D = \text{const } e^{-\frac{U}{kT}}$ соответствующей жидкости¹⁾. Та же самая идея была впоследствии применена к вычислению оптимальной температуры фазовых переходов в пересыщенных твердых растворах. Мы видим, следовательно, что скорость процесса перехода $A \rightarrow B$, поскольку он осуществляется путем роста зародышей B в фазе A , должна быть пропорциональной выражению

$$e^{-\frac{U}{kT} - \frac{1}{3} \mu g^{*2/3}}$$

или, учитывая, что $\mu = \frac{\alpha}{kT}$, и подставляя (4а):

$$e^{-\frac{1}{kT} \left[U + \frac{1}{3} \alpha \left(\frac{2}{3} \frac{\alpha}{|q|} \frac{T_0}{T_0 - T} \right)^2 \right]}.$$

Предыдущее выражение имеет максимум при температуре

$$T_1 = \frac{T_0}{x}, \quad (7)$$

где x определяется уравнением

$$\frac{3(x-1)^3}{x+1} = \frac{\alpha}{U} \left(\frac{2}{3} \frac{\alpha}{|q|} \right)^2 \quad (7a)$$

¹⁾ Это совпадение следует из того, что как вязкое течение, так и кристаллизация жидкости обусловлены одним и тем же механизмом диффузии [ср. Я. И. Френкель, Sow. Phys. 1, 498 (1932)].

Максимальное значение скорости перехода, соответствующее (7), равно

$$e^{-\frac{2x^2}{x+1} \cdot \frac{U}{kT_0}}. \quad (7b)$$

Вычисление «оптимальной» (т. е. соответствующей наибольшей скорости кристаллизации) температуры затрудняется отсутствием экспериментальных данных о поверхностном натяжении между жидкой и кристаллической фазами.

Так называемые аморфные тела, т. е. вещества, которые не кристаллизуются при быстром охлаждении, характеризуются большой величиной энергии активации U ; значение σ (поверхностного натяжения между жидкой и кристаллической фазами) играет при этом, по всей вероятности, второстепенную роль.

§ 3. Кинетика распада пересыщенного твердого раствора

Более строгая и точная теория кинетики фазовых превращений была построена следующим образом.

Для простоты мы ограничимся рассмотрением процесса кристаллизации *пересыщенного раствора*, учитывая роль растворителя постольку, поскольку он влияет на скрытую теплоту растворения и на скорость диффузии растворенного в нем вещества.

Рассмотрим сначала вопрос о скорости роста зародыша фазы B (например карбидного зерна) в среде, образованной пересыщенным раствором (углерода в железе), со средней концентрацией $n = \bar{n}$. Значение n , соответствующее неустойчивому равновесию между зародышем, который мы будем трактовать как шарик радиуса r , и окружающим раствором, обозначим через n_r . Согласно известной формуле Томсона (которая может быть легко выведена из предыдущих результатов)

$$n_r = n_\infty + \frac{2\sigma}{rkT} \frac{n_\infty}{n_0} = n_\infty + \frac{2\sigma}{rkT} \omega n_\infty, \quad (8)$$

где $n_0 = n_B = 1/\omega$ — число частиц в единице объема зародыша; n_∞ — равновесная концентрация раствора над плоской поверхностью ($r = \infty$).

Присоединение атомов раствора к зародышу, обуславливающее его рост, возможно, очевидно, лишь при условии $n_r > n$ (в противоположном случае зародыш должен растворяться).

Это присоединение осуществляется путем диффузии, которая предполагает установление некоторого градиента концентрации вокруг зародыша, т. е. постепенное возрастание n от поверхности зародыша $R=r$, где $n=n_r$, до $R \rightarrow \infty$, где $n=\bar{n}$ (R — расстояние рассматриваемой точки среды A от центра зародыша).

При таких условиях число частиц, проходящих за единицу времени через сферу радиуса R снаружи внутрь, т. е. направляющихся к зародышу, выражается формулой

$$I = 4\pi R^2 D \frac{\partial n}{\partial R}, \quad (9)$$

где D обозначает коэффициент диффузии. В предположении, что концентрация n остается практически неизменной во времени, мы можем считать величину потока I постоянной, не зависящей от расстояния R и равной увеличению в единицу времени числа частиц g , образующих рассматриваемый зародыш. Отсюда следует:

$$\frac{\partial n}{\partial R} = \frac{I}{4\pi D R^2}, \quad \text{т. е.} \quad n_R - n_r = \frac{I}{4\pi D} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right),$$

или, так как $n_R = \bar{n}$ при $R \rightarrow \infty$,

$$I = 4\pi D r (\bar{n} - n_r). \quad (9a)$$

Заменяя здесь I через

$$\frac{dg}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{4\pi r^3}{3} \omega \right) = \frac{4\pi r^2}{\omega} \frac{dr}{dt}$$

и n_r через

$$n_\infty + \frac{c}{r}, \quad \text{где} \quad c = \frac{2\sigma\omega \cdot n_\infty}{kT},$$

получаем следующее выражение для линейной скорости роста зародыша:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D\omega}{r} \left[\bar{n} - n_\infty - \frac{c}{r} \right]. \quad (10)$$

Обозначим число зародышей, радиус которых в момент t заключен в промежутке между r и $r+dr$, через $f(r, t) dt$ ¹⁾.

¹⁾ Функция распределения $f(r, t)$ связана с введенной выше функцией f_g соотношением

$$f_g dg = f(r, t) dr, \quad \text{т. е.} \quad f(r, t) = f_g \frac{4\pi r^2}{\omega}.$$

Изменение функции распределения $f(r, t)$ со временем вследствие «движения» зародышей по оси r может быть выведен из уравнения

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r} (f\dot{r}) = 0, \quad (11)$$

выражающего закон сохранения числа зародышей. Подставляя сюда предыдущее значение для $r = \frac{\partial r}{\partial t}$ получаем:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + D\omega \frac{\partial}{\partial r} \left[\left(\frac{\bar{n} - n_\infty}{r} - \frac{c}{r^2} \right) f \right] = 0. \quad (12)$$

К этому уравнению необходимо присоединить условие

$$\frac{d\bar{n}}{dt} = - \int I f(r) dr = - 4\pi D \int \left(\bar{n} - n_\infty - \frac{c}{r} \right) f r dr, \quad (12a)$$

выражающее закон сохранения общего числа частиц рассматриваемого вещества. Интегрирование по r должно при этом распространяться от некоторого минимального значения r_0 , соответствующего минимальному числу частиц g , способному образовать зародыш, и практически до $r = \infty$.

Как уже указывалось выше, рост зародыша должен иметь место лишь при условии $\bar{n} > n_r$, т. е. при условии пересыщенности раствора по отношению к зародышу рассматриваемых размеров. Если при $r = r^*$, $n_{r^*} = \bar{n}$, то зародыши с радиусом, меньшим, чем r^* , должны не расти, а, наоборот, деградировать (т. е. растворяться). Таким образом, процесс, описываемый уравнением (11), должен сводиться к росту больших зародышей с радиусом $r > r^*$ за счет растворенных частиц и растворению зародышей меньших размеров. Действительно, наблюдения показывают, что кривые, изображающие зависимость f от r , трансформируются с течением времени, как указано на рис. 81 (для трех последовательных моментов времени $t_1 < t_2 < t_3$): число зародышей малых размеров с течением времени уменьшается, а больших — растет.

Эти результаты относятся, однако, лишь к более или менее поздним стадиям процесса $A \rightarrow B$, характеризующимся ростом или распадом образовавшихся «зрелых» зародышей. С точки зрения предыдущей теории представляется совершенно непонятным, каким образом эти зародыши могли возникнуть и дойти до зрелости, несмотря на тенденцию к деградации, обусловленную

отрицательным значением разности $\bar{n} - n_r$ при начальных, малых значениях r . Ясно, что, несмотря на тенденцию к уменьшению радиуса r при таких условиях, он мог в действительности возрастать. Таким образом, уравнение (10), определяющее зависимость r от времени, нуждается в исправлении, учитывающем нарушение нормального хода событий *случайными отклонениями* от этого хода, обусловленными *флуктуациями* в тепловом движении и связанными с ними флуктуациями в скорости двух противоположно направленных процессов — осаждения растворенных частиц на поверхности зародышей и растворения последних, из которых складывается их эволюция.

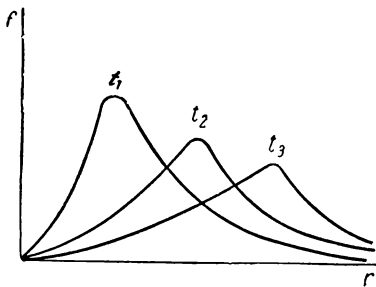


Рис. 81.

Эти флуктуации могут быть охарактеризованы количественным образом с помощью представления о диффузионном движении точек, представляющих распределение зародышей по их размерам на оси r .

Обозначая соответствующий коэффициент диффузии через $\lambda(r)$, мы должны добавить к прежнему значению плотности потока рассматриваемых точек $f\dot{r}$ дополнительный член вида $-\lambda(r) \frac{\partial f}{\partial r}$.

При этом уравнение (11) заменяется следующим, более общим:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r} (f\dot{r}) = \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda \frac{\partial f}{\partial r} \right). \quad (13)$$

Это уравнение можно рассматривать как обобщенное уравнение диффузии точек, изображающих зародыши различных радиусов, по оси r , с учетом «внешних» сил, обуславливающих закономерную часть этого движения, определяемую формулой (10).

Случай равновесного распределения (которое может осуществляться лишь в ненасыщенном растворе, т. е. при $T > T_0$) характеризуется равенством нулю общего потока, т. е. уравнением

$$f\dot{r} - \lambda \frac{\partial f}{\partial r} = 0,$$

из которого следует в связи с (10):

$$\frac{\partial \ln f}{\partial r} = \frac{D\omega}{\lambda r} (\bar{n} - n_r). \quad (13a)$$

С другой стороны, равновесное распределение должно определяться формулой

$$\ln f(r) = \text{const} - \frac{\Delta\Phi}{kT}, \quad (14)$$

где

$$\Delta\Phi = \frac{4\pi r^3}{3\omega} (\varphi_B - \varphi_A) + 4\pi\sigma r^2 = \frac{1}{3} ar^3 + \frac{1}{2} br^2,$$

так что

$$\frac{d \ln f}{dr} = - \frac{ar^2 + br}{kT}. \quad (14a)$$

Сравнивая эти выражения, получаем в связи с тем, что в рассматриваемом случае $n = n_\infty$ и, следовательно,

$$\bar{n} - n_r = - \frac{2\sigma\omega n_\infty}{rkT}, \quad \frac{2D\omega^2 n_\infty \sigma}{r^2 \lambda(r)} = ar^2 + br,$$

т. е.

$$\lambda(r) = \frac{2D\omega^2 \sigma n_\infty}{r^2 (ar^2 + br)}. \quad (15)$$

Если температура T достаточно близка к равновесной T_0 , то можно пренебречь разностью между φ_A и φ_B , т. е. положить $a = 0$. Так как, далее, $b = 8\pi\sigma$, то формула (15) сводится при этом к

$$\lambda(r) = \frac{D\omega^2 n_\infty}{4\pi r^3} = \frac{Dn_\infty \omega}{3g}. \quad (15a)$$

Если вместо функции $f(r, t)$ пользоваться функцией $f_g = \frac{1}{4\pi r^3} f(r)$ и соответственно этому представить диффузионный член в виде $\Lambda(g) \frac{\partial f_g}{\partial g}$, то для Λ получается, в том же приближении, выражение

$$\Lambda = \frac{4\pi r^2}{\omega} \lambda = \frac{D\omega n_\infty}{r}.$$

§ 4. Кинетика фазовых превращений

Предыдущая теория может быть развита более последовательным образом, исходя из следующих соображений¹⁾. Вернемся к рассмотрению функции распределения зародышей по числу частиц, их образующих, f_g . Замечая, что

$$g = \frac{4\pi r^3}{3\omega} \text{ и } f_g dg = f_r dr,$$

мы видим, что

$$f_r = \frac{3\omega}{4\pi r^2} f_g.$$

Отложим g по оси абсцисс, а f_g — по оси ординат и будем рассматривать изменение f_g , обусловленное процессами последовательного присоединения к зародышам отдельных частиц и обратными процессами отделения от них подобных частиц.

Число процессов первого рода ($g \rightarrow g+1$) может быть представлено в виде произведения $\beta_g f_g$, а второго рода ($g+1 \rightarrow g$) — в виде произведения $\alpha_{g+1} f_{g+1}$, где β_g и α_{g+1} — некоторые коэффициенты, зависящие только от температуры. Заметим, что процессы первого рода переводят данный зародыш из некоторого исходного класса в следующий, а процессы второго рода — в предыдущий.

При температуре T_0 , соответствующей устойчивому равновесию между обеими фазами (A и B), мы имеем равенство

$$\beta_g f_g^0 = \alpha_{g+1} f_{g+1}^0,$$

где равновесные значения функции распределения определяются формулой

$$f_g^0 = c e^{-\frac{\Delta\Phi_g}{kT}}$$

и

$$\Delta\Phi_g = (\varphi_B - \varphi_A) g + \alpha g^{2/3}.$$

Отсюда вытекает следующее соотношение между коэффициентами β_g и α_{g+1} :

$$\beta_g = \alpha_{g+1} e^{-\frac{\Delta\Phi_{g+1} - \Delta\Phi_g}{kT}} \quad (16)$$

¹⁾ См. Я. Б. Зельдович, ЖЭТФ 12, 525 (1942).

Число зародышей $I_{g, g+1}$, переходящих за единицу времени из класса g в класс $g+1$, равно, очевидно, разности $\beta_g f_g$ и $\alpha_{g+1} f_{g+1}$.

Мы имеем, таким образом, в общем случае неравновесного состояния

$$I_{g, g+1} = \beta_g f_g - \alpha_{g+1} f_{g+1}. \quad (17)$$

Так как

$$\beta_g f_g = \beta_g f_g^0 \frac{f_g}{f_g^0} \text{ и } \alpha_{g+1} f_{g+1} = \alpha_{g+1} f_{g+1}^0 \frac{f_{g+1}}{f_{g+1}^0} = \beta_g f_g^0 \frac{f_{g+1}}{f_{g+1}^0},$$

то

$$I_{g, g+1} = \beta_g f_g^0 \left(\frac{f_g}{f_g^0} - \frac{f_{g+1}}{f_{g+1}^0} \right). \quad (17a)$$

Ограничиваясь случаем $g \gg 1$, играющим основную роль (поскольку громадное большинство зародышей B состоит из большого числа элементарных частиц), мы можем повсюду заменить разности $\gamma_{g+1} - \gamma_g$, где χ — какая-либо функция g , производными $\frac{\partial \chi}{\partial g}$, трактуя g как практически непрерывную переменную.

Мы получим, таким образом,

$$I_{g, g+1} = I = -\beta f^0 \frac{\partial}{\partial g} \left(\frac{f}{f^0} \right)$$

или, полагая здесь $f^0 = ce^{-\frac{\Delta\Phi}{kT}}$

$$I = -\beta e^{-\frac{\Delta\Phi}{kT}} \frac{\partial}{\partial g} (e^{\frac{\Delta\Phi}{kT}} f),$$

т. е.

$$I = -\frac{\beta}{kT} \frac{\partial \Delta\Phi}{\partial g} - \beta \frac{\partial f}{\partial g}. \quad (18)$$

Величину $-\frac{\partial \Delta\Phi}{\partial g} = F(g)$ можно рассматривать как обобщенную силу, стремящуюся привести зародыш g в движение вдоль оси g с пропорциональной ей скоростью. При этом коэффициент $\frac{\beta(g)}{kT}$ играет роль коэффициента подвижности этого зародыша w . Второй член в (18) представляет собой обычный ток диффузии (вдоль оси g), причем коэффициент β играет роль коэффициента диффузии, обозначенного в предыдущем параграфе через D .

Таким образом, соотношение $w = \frac{\beta}{kT}$ представляет собой не что иное, как эйнштейновское соотношение между коэффициентами подвижности и диффузии.

Если раствор B в A ненасыщенный, то сила $F < 0$. В противном случае (пересыщенного раствора) $F < 0$ при $g < g^*$ и $F > 0$ при $g > g^*$. Это значит, что зародыши докритических размеров стремятся раствориться, а зародыши сверхкритических размеров — расти. Благодаря диффузионному члену в уравнении (18), характеризующему флуктуационные эффекты, докритические зародыши могут в действительности расти, а сверхкритические — растворяться. Фактический ход событий определяется уравнением, выражающим «закон сплошности» для движения зародышей, т. е. закон сохранения их числа:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial I}{\partial g} = 0 \quad (19)$$

или

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial g} \left(\beta \frac{\partial f}{\partial g} \right) - \frac{1}{kT} \frac{\partial}{\partial g} (\beta F f). \quad (19a)$$

Коэффициент диффузии β связан с введенным ранее обычным коэффициентом диффузии D для частиц растворенного вещества соотношением

$$\beta = 4\pi D r (\bar{n} - n_r), \quad (20)$$

где r — радиус зародыша, а n — равновесное значение концентрации растворенных атомов близ него.

Зависимость функции f_g , характеризующей равновесное распределение, от g изображается графически сплошной кривой (см. рис. 82), тогда как фактическое распределение в неравновесном случае изображается пунктирной кривой (в предположении, что все

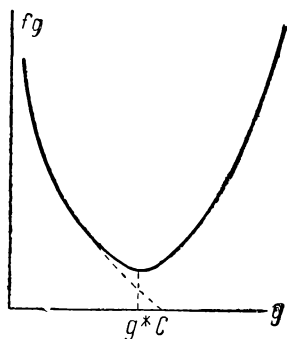


Рис. 82.

зародыши, размеры которых превышают $G > g^*$, удаляются из раствора и заменяются эквивалентным числом Gf_G новых атомов для того, чтобы обеспечить стационарность процесса).

Как уже упоминалось выше, максимальная скорость процесса фазового превращения (или распада пересыщенного раствора)

достигается при некоторой температуре T , определяемой формулами (7) и (7а). При этом под U следует подразумевать в случае распада твердого раствора «энергию разрыхления», определяющую температурную зависимость коэффициента диффузии частиц B (например атомов углерода) в фазе A (железе).

Следует отметить, что в общем случае распада бинарных систем наблюдаются два максимума скорости, из которых один соответствует выделению зародышей B в A , а другой — выделению зародышей A в B .

В случае кристаллизации переохлажденных жидкостей, энергия U определяет температурную зависимость коэффициента самодиффузии. Если U очень велико (например, у смол, силикатов и т. д.), то жидкость может быть легко переведена в твердое аморфное состояние, так как она не успевает закристаллизоваться при охлаждении, если только не выдерживать ее достаточно долго вблизи оптимальной температуры.

Наоборот, в случае малости U , например у расплавленных металлов, жидкость настолько быстро кристаллизуется, что ее оказывается практически невозможно получить в твердом аморфном состоянии. Заметим, что в последнем случае «оптимальная» температура очень низка по сравнению с температурой плавления, тогда как в первом она более или менее близка к точке плавления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, Статистическая физика, Изд. АН СССР, 1948.
 2. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, 1945.
 3. Сб. «Успехи физики металлов», т. 1, статья Д. Н. Холломоны и Д. Тарнбалл, Образование зародышей при фазовых превращениях, стр. 304—367, Металлургиздат, 1956.
 4. Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, Гостехиздат, 1957.
-

ЧАСТЬ V

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

ГЛАВА XXI

ХРУПКАЯ ПРОЧНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

Что принято называть прочностью, как ее обычно измеряют? В самых простых случаях, когда речь идет об опытах на растяжение, к образцу подвешивается груз, который постепенно увеличивают до тех пор, пока образец не разорвется. *Прочностью* называется *отношение минимальной нагрузки, при которой образец разрывается, к площади сечения образца*. Величина прочности, определяемая таким обычным способом, может иметь существенно разные значения, в зависимости от условий опыта.

При разрушении кристаллических тел, в частности металлов, в зависимости от температуры, при которой производится испытание, наблюдаются два, совершенно различных даже по своему внешнему виду, типа разрушения. В первом случае образец до своего разрыва не претерпевает никаких видимых изменений, он не становится длиннее или уже в месте разрыва; во втором случае — при разрыве того же самого материала, но в другом диапазоне температур — наблюдается резкое изменение формы образца. Прежде чем разорваться, образец испытывает значительное удлинение, а в месте разрыва образуется особенно сильное сужение (называемое «шейкой»).

Во втором случае мы имеем дело с «вязким» или, вернее, «пластическим» разрывом, в то время как в первом случае он может быть назван «хрупким».

При изменении внешних условий возможен переход разрушения одного и того же образца от одного типа к другому. При одних условиях опыта стальной образец разрывается хрупко, при других — пластично. Хрупкость и пластичность являются

свойствами, характеризующими различные состояния вещества, в зависимости от температуры и скорости деформации.

Мы ограничимся рассмотрением хрупкой прочности твердых тел.

Выше (в гл. II) была дана теоретическая оценка прочности твердых тел и, в частности, металлов. При этом оказалось, что прочность их на разрыв (при всестороннем растяжении) может достигать нескольких сотен — вплоть до тысячи — килограммов на 1 мм^2 . В большинстве случаев на практике наблюдаются примерно в 100 и даже в 1000 раз меньшие значения (порядка 1 кг на 1 мм^2).

Чем объясняется столь большое расхождение между теоретическим и экспериментальным значением разрывной прочности?

§ 1. Дефекты кристаллической структуры как причина понижения технической прочности в сравнении с теоретической

При расчете теоретической прочности предполагается, что кристаллическая решетка имеет идеально правильное строение, между тем как на практике мы имеем дело с кристаллами, структура которых весьма далека от идеала.

В связи с этим обстоятельством необходимо отметить следующий хорошо известный факт.

При многократном измерении прочности совершенно, казалось бы, одинаковых образцов получаются различные значения, разбросанные в более или менее широком интервале. Наличие такого разброса привело к мысли о том, что, собственно, прочность должна в сильной степени зависеть от тех дефектов структуры, которые имеются в образце.

Что это за дефекты? На этот вопрос не так легко ответить потому, что точной классификации дефектов не существует. Чаще всего говорят о микроскопических поверхностных или внутренних трещинках. Но что представляют собой эти трещинки, всегда ли они существуют или возникают в процессе растяжения — остается до сих пор неясным.

Большое расхождение между теоретической и практической прочностью привело прежде всего к мысли о том, что в присутствии трещинок упругое напряжение концентрируется на их краях, где и начинается разрыв при сравнительно малой величине среднего растягивающего усилия, приложенного к образцу.

Хорошо известно, что состояние поверхности образца (наличие трещинок, царапин), а также среда, в которой он находится, оказывают чрезвычайно большое влияние на прочность. В своих известных опытах по разрыву кристаллов каменной соли А. Ф. Иоффе показал, что при погружении соли в воду прочность ее возрастает с 0,5 до 160 кг/мм², т. е. до величины, близкой к теоретической прочности, и объяснил этот результат растворением в воде поверхностного слоя кристаллов и ликвидацией дефектов этого слоя.

Очень большое влияние на прочность материала оказывает наличие в окружающей среде поверхностно-активных веществ, способных сильно адсорбироваться, снижая при этом поверхностную энергию тела (П. А. Ребиндер). По-видимому, частицы, адсорбированные на поверхности, распирают зародышевые трещинки, проникают, далее, в глубь тела и резко уменьшают его разрывную прочность.

В воздухе всегда имеется влага и другие примеси, адсорбирующиеся на поверхности твердого тела. При удалении этого воздуха вместе с примесями происходит дезадсорбция, сопровождающаяся повышением разрывной прочности тела.

§ 2. Масштабный фактор

Роль дефектов структуры отчетливо выступает при рассмотрении так называемого «масштабного фактора», т. е. зависимости *средней* прочности образцов данного материала от их *размеров*.

В случае образцов нормальных размеров, порядка нескольких сантиметров, эта зависимость практически незаметна. Поэтому при обычных испытаниях на разрыв даже не стараются подбирать образцы одинаковой длины и поперечного сечения. Однако опыты над тонкими нитями (в частности, стеклянными) свидетельствуют о весьма резкой зависимости их прочности от диаметра¹⁾.

Так, например, нить с диаметром в 22 микрона имеет прочность 22 кг/мм², нить в 16 микронов — прочность 107 кг/мм², нить в 12,5 микрона — прочность 146 кг/мм², т. е. прочность стали, нить в 8 микронов — прочность 207 кг/мм². По данным

¹⁾ Впервые обнаруженной в 1928 г. А. П. Александровым и С. Н. Журковым. [См. книгу: А. П. Александров и С. Н. Журков, Явление хрупкого разрыва (серия «Проблемы новейшей физики»), ОНТИ, 1933. (Прим. ред.)]

промышленности для нити в 2,5 микрона прочность оказывается равной 560 кг/мм^2 . Таким образом, уменьшение диаметра стеклянных нитей от 22 до 2,5 микрона дает 25-кратное повышение прочности.

Зависимость прочности $\bar{Z}$ от диаметра d характеризуется следующей формулой (α и β постоянные):

$$\bar{Z} = \alpha + \frac{\beta}{d},$$

представленной графически на рис. 83.

Пониженное значение технической прочности по сравнению с теоретической обуславливается, как уже упоминалось выше, присутствием в материале различных дефектов. С этой точки зрения вероятность встретить опасную (т. е. приводящую к преждевременному разрыву) трещину в большом (толстом) образце больше, чем в маленьком (тонком).

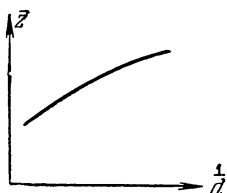


Рис. 83.

Существенную роль играет при этом не только величина трещины, но и ее положение по отношению к оси растяжения образца.

Чтобы не было впечатления, что масштабный фактор сказывается только при очень тонких нитях, приведем несколько примеров, относящихся к образцам каменной соли больших размеров. Длина всех образцов равнялась 35 мм, а поперечное сечение менялось в пределах от $6 \times 6 \text{ мм}$ до $1,5 \times 1,5 \text{ мм}$; при этом прочность на 1 кг/см^2 увеличивалась более чем вдвое.

$S, \text{ мм}^2$	$\bar{Z}, \text{ кг/см}^2$
6×6	40
4×4	42
3×3	47
$2,5 \times 2,5$	56
2×2	72
$1,5 \times 1,5$	89

Из приведенных цифр, между прочим, видно, что чем меньше площадь поперечного сечения, тем резче меняется прочность.

Опытные данные о зависимости прочности образцов от их размеров привели к созданию статистической теории прочности, которая находит себе применение в целом ряде вопросов не только при изучении нитевидных образцов.

§ 3. Статистическая теория прочности

Во всяком образце данного материала имеется некоторое количество дефектов, снижающих его прочность. Предположим, что дефекты распределены в объеме образца более или менее равномерным образом и что число их в единице объема равно в среднем $\bar{n}$; фактическое число таких дефектов, может, конечно, отклоняться от среднего как в ту, так и в другую сторону. В частности, оно может равняться нулю; в этом случае прочность образца должна равняться своему теоретическому значению. Если объем образца равен v , то, как нетрудно сообразить, вероятность того, что он не содержит ни одного дефекта, равна $e^{-\bar{n}v}$. Эта формула совершенно аналогична формуле $e^{-\mu x}$ для вероятности того, что частица газа пройдет без столкновения путь, равный или больший x , при средней длине свободного пути $l = \frac{1}{\mu}$. При этом путь x заменяется объемом v , а средняя длина пути — объемом $\bar{v} = \frac{1}{n}$, который в среднем содержит один дефект.

Исходя из этих соображений, можно считать, что прочность образца убывает с возрастанием его объема по формуле $\bar{Z} = Z_0 e^{-\bar{n}v}$, которую можно записать также в виде $\bar{Z} = Z_0 a^{-v}$, где a — постоянная.

Не останавливаясь на дальнейшем развитии этой теории, заметим, что она страдает одним существенным недостатком. А именно, она не учитывает различия между разными дефектами, не принимает во внимание *степени* их опасности.

Это обстоятельство, имеющее весьма существенное значение для оценки прочности, может быть учтено следующим образом¹⁾. Обозначим вероятность того, что некоторый дефект снижает значение прочности образца до z_i через f_i . При этом $\sum f_i = 1$. Если общее число дефектов в рассматриваемом образце равно N , то вероятность того, что один из них снижает прочность до величины z_i , а остальные $N - 1$ — до значений, превышающих z_i , равна произведению f_i на $N(\sum f_k)^{N-1}$, где значок « k » относится к таким значениям прочности, которые

¹⁾ См. Т. А. Конторова и Я. И. Френкель, ЖЭТФ 8, 89, 1340, 1349 (1938).

превышают z_i ($z_k > z_i$). Сумма $\sum_{z_k > z_i} f_k$ представляет суммарную вероятность этого обстоятельства для одного какого-либо дефекта (характеризуемого индексом i). Множитель N при $(\sum f_k)^{N-1}$ учитывает то обстоятельство, что любой из N дефектов может иметь минимальную прочность z_i . Величина

$$P_i = N f_i \left(\sum_{z_k > z_i} f_k \right)^{N-1} \quad (1)$$

представляет собой, следовательно, вероятность того, что рассматриваемый образец обладает прочностью z_i .

Наиболее вероятное значение прочности образца данных размеров, соответствующих (в среднем) общему числу дефектов N , определяется из условия максимума предыдущего выражения как функции z_i .

Для вычисления этой величины необходимо знать вид функции f_i . При этом можно трактовать ее как функцию аргумента z_i , пробегающего непрерывный ряд значений от нуля до некоторого максимального значения $z_{\max}$, равного теоретической прочности рассматриваемого материала (при отсутствии каких-либо дефектов).

Представляется естественным предположить, что зависимость f от z может быть выражена функцией типа Гаусса

$$f = c e^{-\alpha (z - z_0)^2}, \quad (2)$$

где z_0 представляет собой некоторое среднее значение прочности, весьма далекое от теоретического $z_{\max}$. Коэффициент c определяется при этом из условия нормировки

$$\int_0^{\infty} f dz = 1;$$

конечный верхний предел $z = z_{\max}$ заменен в этой формуле бесконечностью, а функции f_i — дифференциальным выражением $f(z) dz$ для вероятности дефектов, которым соответствует прочность в интервале между z и $z + dz$.

Общее число дефектов N в рассматриваемом образце может быть, очевидно, представлено в виде произведения его объема v на среднее число дефектов в единице объема $\bar{n}$. Таким обра-

зом, вероятность того, что фактическая прочность образца лежит в единице интервала прочностей вблизи данного значения z , может быть представлена в виде

$$P(z) = \bar{n} v c e^{-\alpha(z-z_0)^2} \left[\int_z^{\infty} c e^{-\alpha(z-z_0)^2} dz \right]^{\bar{n}v-1}, \quad (3)$$

а наиболее вероятное значение этой прочности определяется условием

$$\frac{\partial P(z)}{\partial z} = 0.$$

В случае образцов больших размеров ($\bar{n}v \gg 1$) приближенное решение этой задачи (см. цитированную работу Конторовой и автора) приводит к формуле вида

$$z \cong z_0 - \sqrt{A \ln v + B}, \quad (4)$$

где A и B — постоянные, а в случае малых образцов ($\bar{n}v \ll 1$) — к формуле

$$z = a + \frac{b}{v}, \quad (4a)$$

где a и b — другие постоянные, выражающиеся в обоих случаях через коэффициенты c и α , а также через постоянные $\bar{n}$ и z_0 или $z_{\max}$. Эти формулы — и, в частности, формула (4) — показывают, что зависимость прочности от размеров выражена тем слабее, чем больше эти размеры.

Обе формулы находятся в хорошем согласии с опытными данными в соответствующих областях.

В последнее время было обнаружено, что прочность образца зависит не только от его объема, но также и от *времени*, в течение которого она измеряется. А именно, прочность одного и того же образца оказывается тем меньше, чем дольше он подвергается растяжению. Так, например, в случае тонких стеклянных нитей, при одних и тех же условиях, прочность увеличивалась примерно в три раза при сокращении времени нагрузки от 24 часов до 0,01 секунды. Это обстоятельство показывает, что дефекты, обуславливающие уменьшение прочности, не остаются неизменными во времени, но что при приложении нагрузки они становятся все более и более опасными.

§ 4. Теория влияния трещин на прочность

В чем же заключается «опасность» дефекта? В простейшем случае, если дефект представляет собой маленькую трещину, эта опасность определяется, очевидно, ее *размерами*. На краях трещины упругое напряжение (отнесенное к единице площади) резко возрастает. Это краевое «перенапряжение» тем больше, чем больше размеры трещины по отношению к размерам всего образца. Разрушение последнего начинается в тот момент, когда это перенапряжение становится равным *теоретической* прочности соответствующего материала. При этом среднее напряжение, отнесенное к макроскопической единице площади,



Рис. 84.

может быть еще весьма мало по сравнению с теоретической прочностью (примерно в 100—1000 раз).

Эта точка зрения (Гриф-фис) на причины пониженной

технической прочности реальных твердых тел была подробно проверена экспериментами А. Ф. Иоффе, о которых упоминалось выше. Математическое обоснование ее было дано (различными авторами) применительно к случаю сквозной трещины в тонкой пластинке, растягиваемой в направлении, перпендикулярном к длине трещины (рис. 84).

При отсутствии растягивающего усилия ($P=0$) трещина трактуется как бесконечно узкая щель некоторой длины l . Под влиянием растягивающего усилия эта щель превращается в вытянутый эллипсоид вращения (см. рис. 84). При некотором «критическом» значении напряжения $P_{\max}$ (на достаточно большом расстоянии от трещины) перенапряжение на ее краях (т. е. концах большой полуоси эллипса) достигает теоретической прочности материала и трещина начинает расти в продольном направлении, что соответствует процессу быстроскопящегося разрыва тела. Значение «разрывного напряжения» может быть вычислено с помощью следующего схематического рассуждения.

Рассмотрим энергию пластинки, растягиваемой силами P , приложенными к ее краям (параллельным длине трещины), в направлении, перпендикулярном к этой длине. Обозначим толщину пластинки через h и будем относить силу к единице длины (так что P представляет собой величину упругого на-

пряжения F , умноженного на h). Наличие трещины, способной расширяться при возрастании P , обуславливает некоторое уменьшение упругой энергии пластинки. Этот дефицит упругой энергии сосредоточен в области с линейными размерами того же порядка, как и длина трещины, т. е. с объемом $l^2 h$, и по порядку величины может быть представлен в виде

$$\Delta_1 W \cong -\frac{F^2}{2E} l^2 h = -\frac{P^2 l^2}{2Eh},$$

где E — модуль упругости материала пластинки (модуль Юнга). С другой стороны, наличие трещины связано с поверхностной энергией

$$\Delta_2 W = 2\sigma l h,$$

где σ — поверхностное натяжение, т. е. энергия, приходящаяся на единицу площади. Таким образом, полная величина дополнительной энергии, обусловленной наличием трещины, равна

$$\Delta W = -\frac{P^2 l^2}{2Eh} + 2\sigma l h. \quad (5)$$

Зависимость этой энергии от начальной длины трещины (при заданном значении P) выражается графически кривой (рис. 85), напоминающей зависимость термодинамического потенциала системы, состоящей из пересыщенного пара и зародышевой капли жидкости, от радиуса этой капли. Пока длина трещины меньше того критического значения $l = l^*$, которое соответствует максимуму ΔW (при $P = \text{const}$), равновесие пластинки под влиянием растягивающего напряжения P является устойчивым, т. е. трещина не имеет тенденции удлиняться. При $l \geq l^*$ энергия начинает убывать с удлинением трещины и, следовательно, последняя должна спонтанно удлиняться. Таким образом, при данном напряжении P или, вернее, $F = \frac{P}{h}$ разрыв пластинки должен начинаться при длине трещины, равной l^* , соответствующей максимуму выражения (5), т. е. определяемой условием $\left(\frac{\partial \Delta W}{\partial l}\right)_P = 0$.

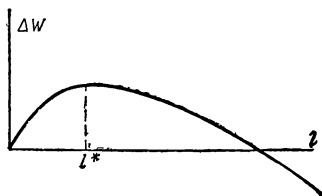


Рис. 85.

Отсюда для l^* получается выражение

$$l^* = \frac{2\sigma E h^2}{\rho^2} = \frac{2\sigma E}{F^2}. \quad (6)$$

Если l имеет заданное значение, то минимальное значение напряжения F , при котором трещина начинает удлиняться, т. е. тело разрываться, оказывается, следовательно, равным

$$F = \sqrt{\frac{2\sigma E}{l}}. \quad (6a)$$

Учитывая тот факт, что теоретическая прочность твердых тел приблизительно совпадает с их модулем упругости, мы получаем следующее выражение для понижения технической прочности по сравнению с теоретической под влиянием трещины с длиной l :

$$\frac{F}{F_{\max}} \cong \sqrt{\frac{2\sigma}{lE}}$$

или, так как

$$F_{\max} \cong E \cong \frac{2\sigma}{\delta},$$

где δ — расстояние между соседними атомами,

$$\frac{F}{F_{\max}} \cong \sqrt{\frac{\delta}{l}}. \quad (7)$$

Для уменьшения технической прочности тела в сравнении с теоретической в 100 раз необходимо, следовательно, наличие «зародышевой» трещины с длиной, превышающей межатомные расстояния в 10^4 раз, т. е. равной примерно 10^{-4} см.

Нетрудно показать, что перенапряжение, возникающее на краях трещины с длиной (6) под влиянием растягивающего напряжения F , как раз равно теоретической прочности $F_{\max}$.

Изложенная выше теория страдает рядом недостатков (которые не отмечались в существующей литературе). Заметим, прежде всего, что при $l \leq l^*$ трещина должна была бы спонтанно закрываться — обстоятельство, не предусмотренное изложенной выше теорией, которая трактует раскрытие (удлинение) трещины как процесс необратимый. Это представление может быть до некоторой степени оправдано тем обстоятельством, что при раскрытии трещины на поверхности ее тотчас же адсорбируются разные вещества, — например содержащаяся в воздухе влага, — понижающие ее поверхностное натяжение и тем самым уменьшающие стремление к ее закрытию при уменьшении растягивающего усилия F .

Далее, в приведенной теории трещина описывается чисто геометрическим образом, в предположении, что она может существовать даже в совершенно нерастянутом теле. В действительности в последнем случае она должна была бы спонтанно «залечиться». Следует иметь в виду, что в случае очень узкой трещины поверхностные силы должны уменьшаться, совершенно исчезая для «трещины» с толщиной молекулярных размеров. Это обстоятельство должно быть учтено при построении правильной теории. Оно, между прочим, приводит к тому, что ширина трещины при приближении к ее краю постепенно спадает к нулю (точнее к δ), т. е. что трещина при наличии растягивающего усилия не имеет формы эллипса, но заканчивается острыми краями.

Наконец, предыдущая теория относится не к реальной двумерной трещине в трехмерном теле, в котором она характеризуется своей площадью, а к линейной (сквозной) трещине в тонкой пластинке.

Несмотря на все эти недостатки, изложенная теория в основном правильно характеризует природу дефектов, как зародышевых трещин, а также влияние, оказываемое ими на прочность тела. Принципиально невыясненным в этой теории остается лишь вопрос о *происхождении* этих зародышевых трещин. Этот вопрос рассматривается в теории А. В. Степанова¹⁾, который полагает, что трещины возникают в кристаллическом твердом теле не спонтанным образом, но в результате процесса пластической деформации, который предшествует хрупкому разрыву кристалла и который существенным образом зависит от анизотропии последнего.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Зейтц, Физика металлов, Гостехиздат, 1947.
2. А. П. Александров и С. Н. Журков, Явление хрупкого разрыва (из серии «Проблемы новейшей физики»), ОНТИ, 1933.
3. Н. Н. Давиденков, Проблема удара в металловедении, Изд. АН СССР, 1938.
4. Е. Шмид и В. Боас, Пластичность кристаллов, в особенности металлических, ОНТИ, 1938.

¹⁾ См., например, А. В. Степанов, Изв. АН СССР, сер. физ. 17, 342 (1953); в библиографии к этой статье указаны все предыдущие работы А. В. Степанова. (Прим. ред.)

ГЛАВА XXII

ПЛАСТИЧНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

§ 1. Упрочнение и отдых

Механические свойства твердых тел в кристаллическом или поликристаллическом состоянии характеризуются не только прочностью на разрыв, рассмотренной в предыдущей главе, но еще, быть может, в большей степени *пластичностью*. Если разрывная прочность хрупкого кристалла определяется максимальным *нормальным* напряжением, которое он может выдержать без разрыва, то прочность его по отношению к касательному напряжению, которое он может выдержать без пластической деформации, является мерой его *твердости*. При этом под пластической деформацией подразумевается необратимая деформация сдвига, вызываемого касательными напряжениями или, вообще говоря, проекцией тензора упругих напряжений на плоскость и направление сдвига. Эта необратимость представляет собой существенное свойство именно пластической деформации, отличающей ее от упругой деформации сдвига, которая, как и другие виды упругой деформации, полностью ликвидируется при устранении вызывающего ее напряжения. Минимальная величина касательного напряжения, при котором начинается необратимая (пластическая) деформация, называется пределом упругости или *пределом текучести* рассматриваемого материала; этот предел текучести и является мерой его «твердости» или, вернее, «мягкости», поскольку у жидких тел он равен (или, вернее, считается обычно равным) нулю.

Металлам пластичность свойственна в большей степени, нежели всем другим твердым материалам. Она обнаруживается при всевозможных нагруженных состояниях, не только при растяжениях (как хрупкая прочность), но и при сжатиях,

а также, в первую очередь, при простейших «скалывающих» напряжениях. При этом «монокристаллические» металлы (которые за последние 20—30 лет физики научились готовить искусственным образом) отличаются исключительно малой твердостью по отношению к плоскостям и направлениям, особенно густо усаженным атомами (например, плоскости базиса — в случае кристаллов гексагональной системы, или в плоскости ромбического додекаэдра — в случае кубических структур). Эта твердость или предел текучести монокристалла, еще не подвергавшегося после своего изготовления каким-либо деформациям, не превосходит для особенно уязвимых плоскостей и направлений нескольких десятков граммов и даже просто граммов на квадратный миллиметр. Однако развитие пластической деформации в этих направлениях сопровождается быстрым «упрочнением»; подвергающийся подобной начальной деформации кристалл твердеет так, что предел текучести его, необходимый для продолжения той же деформации, быстро достигает значения порядка многих килограммов на квадратный миллиметр. Именно это свойство — *упрочнение* — делает металлические изделия и конструкции, подвергавшиеся предварительной холодной обработке, столь прочными для обычных температур.

Упрочнение не представляет собой абсолютно стойкого благоприобретенного свойства. Это свойство постепенно ликвидируется с течением времени, и притом тем быстрее, чем выше температура. Этот процесс называется в технике «отдыхом». Таким образом, «отдохнувший» материал вновь становится «мягким».

Вопрос о предельном значении этой мягкости не может еще считаться окончательно выясненным; можно думать, однако, если экстраполировать известные в настоящее время факты, что в идеальном монокристалле, не подвергавшемся ранее какой-либо деформации, начальная твердость — по крайней мере для некоторых плоскостей и направлений пластической деформации — равна практически нулю.

Вопрос о природе упрочнения, происходящего в процессе пластической деформации, может считаться в основных чертах давно уже решенным. Дело сводится к тому, что при пластической деформации кристаллической решетки происходят те или иные *нарушения правильности* ее строения (выражающиеся, например, в срыве некоторых атомов из их правильных положений в узлах решетки и переходе в междоузлия),

которые затем постепенно ликвидируются путем возвращения атомов в исходные или новые узлы. Этому возвращению способствует тепловое движение, обеспечивающее возможность перехода атомов из неправильных метастабильных в абсолютно устойчивые положения (с минимальной потенциальной энергией) через разделяющие их потенциальные барьеры. Скорость этих восстановительных процессов при данной температуре T пропорциональна выражению

$$e^{-\frac{\Delta U}{kT}},$$

где ΔU — высота потенциального барьера над ямкой, характеризующая энергию метастабильного состояния атома.

Таким образом, с повышением температуры скорость восстановления правильной структуры кристалла возрастает — сначала оставаясь чрезвычайно малой, затем все быстрее и быстрее.

С рассматриваемой точки зрения пластическая деформация, вызываемая постоянным скалывающим напряжением, представляет собой серию разрушительных процессов, которые самостанавливаются до полной остановки, чередуясь с восстановительными процессами, после которых эти разрушительные процессы вновь возобновляются. Этим объясняется обнаруженный А. Ф. Икффе и его сотрудниками (в особенности М. В. Классен-Нсклюдовой)¹⁾ *прерывистый* характер пластической деформации кристаллов. Приведенное выше объяснение этой прерывистости принадлежит Н. Н. Давиденкову.

§ 2. Дислокации как исходные элементы пластической деформации

Вопрос о *механизме* пластической деформации долгое время рассматривался с неправильной точки зрения. До сих пор еще пользуется популярностью представление Боаса и Шмида, согласно которому пластическая деформация монокристаллической металлической проволоки сводится к соскальзыванию ряда параллельных слоев, на которые она может быть подразделена, по отношению друг к другу; эта деформация уподобляется деформации колоды карт при сдвигании каждой

¹⁾ См., например, М. В. Классен-Нсклюдова, Пластические свойства и прочность кристаллов, Гостехиздат, 1933. (*Прим. ред.*)

карты по отношению к следующей в том же самом направлении. При этом рассматриваемым атомным слоям приписывается довольно значительная толщина (порядка 10^{-5} см) и предполагается, что каждый слой перемещается по отношению к следующему на примерно одинаковое расстояние, весьма большое по сравнению с постоянной кристаллической решетки. С этой — неправильной — точки зрения пластически деформированная монокристаллическая проволока схематически представляется рис. 86, уподобляясь столбику сдвинутых по отношению друг к другу монет.

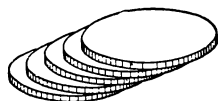


Рис. 86.

Неправильность этой картины явствует из различных фактов, — в частности, из того факта, что элементы площадок, параллельных торцовым поверхностям проволоки, не обнаруживаются на ее боковой поверхности. Для получения более правильной картины пластической деформации необходимо, прежде всего, предположить, что кристалл подразделяется на отдельные группы или «пачки» слоев, в пределах которых каждая атомная плоскость сдвигается по отношению к предыдущей на величину, равную межуатомному расстоянию в соответствующем направлении, т. е. переходит из исходного положения в ближайшее эквивалентное ему положение. Эти подвижные пачки атомных плоскостей чередуются с неподвижными (по отношению друг к другу) пачками, которые перемещаются при этом, как одно целое.

Рис. 87.

Таким образом, внутри каждой подвижной пачки пластическая деформация сводится к деформации сдвига, которая может быть представлена схематически рис. 87

Можно ли, однако, представить себе, что каждый верхний ряд атомов перемещается по отношению к нижнему, как одно целое, т. е. как «твердое тело»? Это представление долгое время принималось без всякой критики, пока не была высказана мысль о том, что сдвиг каждой атомной цепочки осуществляется не сразу, а путем последовательного перемещения отдельных атомов каждой цепочки одного за другим.

Противолежащие участки двух соседних цепочек образуют, следовательно, в каждый момент времени своего рода «нониус»,

характеризующийся тем, что на n атомов одного ряда в соседнем ряду приходится $n + 1$ или $n - 1$ атомов, тогда как за пределами этих участков атомы обоих родов снова противостоят друг другу.

Преимущество такого механизма заключается в том, что он требует гораздо меньшего усилия, чем старый механизм, при котором это усилие пропорционально общему числу одновременно сдвигаемых атомов, между тем как в новом механизме это усилие от общего числа атомов в цепочке не зависит, так как оно *последовательно передается от одного атома к другому*. Таким образом, относительное расположение атомов обеих цепочек — нижней (неподвижной) и верхней (подвижной) — в какой-либо промежуточный момент времени может быть изображено рис. 88.

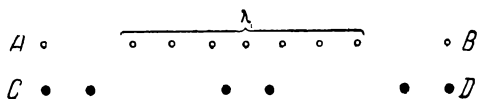


Рис. 88.

Атомы верхней цепочки, находящиеся слева от некоторой вертикальной границы (слева от области « λ » на рис. 88), уже успели сдвинуться на один шаг вправо по отношению к неподвижным атомам нижней цепочки, тогда как справа от некоторой границы (см. рис. 88) они еще остаются в исходных положениях. Область между обеими границами, образующая нечто вроде «нониуса», называется «дислокацией» — положительной, если подвижные атомы в ней сгущены (как это показано на рисунке), и отрицательной — в противоположном случае. Тогда как эти атомы перемещаются один за другим на один шаг, сама дислокация, образуемая ими, равномерно перемещается вдоль цепочки на сколь угодно большие расстояния, с принципиально ничем не ограниченной скоростью. Мы увидим ниже, что фактически эта скорость не может превысить скорости распространения звука в подвижной цепочке при отсутствии «твердой» подкладки.

Необходимо отметить, что такие дислокации рассматривались вначале как *неподвижные* состояния кристалла, связанные с внутренними напряжениями, причем не было даже попыток учесть количественным образом динамику их перемещения.

Первый шаг к устранению этого существенного недостатка теории был сделан автором совместно с Т. А. Конторовой в работе, опубликованной в 1938 г. ¹⁾.

§ 3. Атомная одномерная модель движущейся дислокации (по Френкелю и Конторовой)

Рассмотрим два ряда атомов — нижний CD , с твердо закрепленными равноотстоящими атомами, и верхний AB , в котором атомы могут совершать продольные перемещения, сводящиеся в основном к передвижению некоторого «нониуса» с эффективной длиной λ ; на эту длину в нижнем ряду приходится n атомов, а в верхней цепочке $n+1$ или $n-1$ атомов (рис. 88).

Присутствие нижнего ряда неподвижных атомов обуславливает наличие силового поля, в котором движутся верхние атомы и которое для простоты мы будем считать синусоидальным.

Частицы цепочки подобны при этом тяжелым шарикам, покоящимся в равноотстоящих ямках (на расстоянии a) и соединенным друг с другом пружинками, которые характеризуют действие, производимое ими друг на друга (рис. 89).

Полная потенциальная энергия такой системы равна

$$U = \sum_k A \left(1 - \cos \frac{2\pi x_k}{a} \right) + \frac{\alpha}{2} \sum_k (x_{k+1} - x_k - a)^2, \quad (1)$$

где k — номер узла цепочки (ямки), в которой находится k -й атом, а x_k — координата последнего.

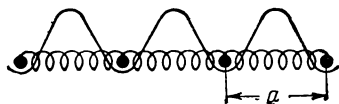


Рис. 89.

¹⁾ См. Т. А. Конторова и Я. И. Френкель, К теории пластической деформации и двойникования, I, ЖЭТФ 8, 89 (1938); II, там же, 1340 и III, там же, 1349. Дальнейшее развитие теории в течение ряда лет было связано с исследованием *статических* деформаций по методу упругого континуума бр. Бургерс (J. Burgers a. W. Burgers, Proc. K. Acad. Amst. 42, 263, 378 (1939)), и лишь в 1949 г. Франк и Эшельби (в Англии) (F. C. Frank, Proc. Phys. Soc. (A) 62, 131 (1949); J. D. Eshelby, Proc. Phys. Soc. (A) 62, 307 (1949)) обобщили этот метод на случай движущихся дислокаций, получив результаты, в существенных чертах эквивалентные нашим.

Первый член этого выражения обусловлен периодическим полем подкладки, второй характеризует взаимодействие частиц цепочки друг с другом (α — коэффициент квазиупругой связи).

Положим

$$x_k = ka + \xi_k, \quad (2)$$

где ξ_k — смещение частицы из положения равновесия (в k -й ямке). Потенциальная энергия (1) может быть переписана в виде

$$U = \sum_k A \left(1 - \cos \frac{2\pi\xi_k}{a} \right) + \frac{1}{2} \alpha \sum_k (\xi_{k+1} - \xi_k)^2. \quad (3)$$

Таким образом, уравнение движения частиц цепочки

$$m \frac{d^2\xi_k}{dt^2} = - \frac{\partial U}{\partial \xi_k}$$

принимает следующий вид:

$$m \frac{d^2\xi_k}{dt^2} = - 2\pi \frac{A}{a} \sin \frac{2\pi\xi_k}{a} + \alpha (\xi_{k+1} + \xi_{k-1} - 2\xi_k). \quad (4)$$

Поскольку при неподвижности атомов подкладки затухание колебаний при их распространении в цепочке не может иметь места, мы положим (так же как и при решении задачи о распространении звука в цепочке без подкладки)

$$\xi_k(t) = \xi_{k+1}(t + \tau), \quad (5)$$

где τ — время распространения смещения на расстояние постоянной решетки a . Скорость распространения процесса равна, следовательно,

$$v = \frac{a}{\tau}. \quad (6)$$

Уравнение движения (4) при условии (5) принимает вид

$$m \frac{d^2\xi_k}{dt^2} = - 2\pi \frac{A}{a} \sin \frac{2\pi\xi_k}{a} + \alpha [\xi_k(t + \tau) + \xi_k(t - \tau) - 2\xi_k(t)]. \quad (7)$$

Полагая τ малым, т. е. считая изменение функции ξ_k за время τ относительно малой величиной, и разлагая функции $\xi_k(t + \tau)$, $\xi_k(t - \tau)$ в ряд до членов второго порядка, получаем:

$$(m - \alpha\tau^2) \frac{d^2\xi_k}{dt^2} \approx - 2\pi \frac{A}{a} \sin \frac{2\pi\xi_k}{a}. \quad (8)$$

Наличие связи между частицами приводит, таким образом, к тому, что колебания их в поле, создаваемом нижележащим рядом неподвижных атомов, происходит как бы с измененной массой

$$m' = m - \alpha \tau^2. \quad (9)$$

Случай $m' > 0$ соответствует малым колебаниям частиц вблизи положений равновесия, не сопровождающимся перемещением их вдоль цепочки. Для нас представляет интерес лишь второй случай

$$m' < 0, \quad \text{т. е.} \quad \alpha \tau^2 > m,$$

соответствующий, как мы сейчас покажем, последовательному перемещению каждой частицы вдоль цепочки на элементарное расстояние a .

Уравнение (8) может быть выведено несколько другим способом, если заранее ограничиться случаем длинных волн, при которых смещения соседних атомов весьма близки друг к другу. Полагая в этом случае

$$\xi_{k+1} + \xi_{k-1} - 2\xi_k = (\xi_{k+1} - \xi_k) - (\xi_k - \xi_{k-1}) \approx \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} a^2,$$

где ξ рассматривается как непрерывная функция x , и замечая, что при $A=0$ уравнение (7) должно сводиться к

$$m \frac{d^2 \xi}{dt^2} = \alpha a^2 \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}, \quad (10)$$

т. е. к уравнению распространения обычных звуковых волн в подвижной цепочке со скоростью

$$w_0 = a \sqrt{\frac{\alpha}{m}} = \frac{a}{\tau_0},$$

где τ_0 — время распространения этих волн на расстояние a , получаем в связи с соотношениями:

$$\begin{aligned} \alpha (\xi_{k+1} + \xi_{k-1} - 2\xi_k) &= m w_0^2 \frac{d^2 \xi}{dt^2}, \\ m \left(1 - \frac{w_0^2}{w^2} \right) \frac{d^2 \xi_k}{dt^2} &= - \frac{2\pi A}{a} \sin \frac{2\pi \xi_k}{a}, \end{aligned} \quad (10a)$$

где $w = \frac{a}{\tau}$ — скорость распространения рассматриваемого дислокационного процесса. Заметим, что

$$\alpha \tau^2 = \alpha \frac{a^2}{w^2} = m \frac{a}{m} a^2 \frac{1}{w^2} = m \frac{w_0^2}{w^2}.$$

Таким образом, измененная масса m' в формуле (9) может быть представлена в виде

$$m' = m \left(1 - \frac{w_0^2}{w^2} \right) \quad (10b)$$

Возвращаясь к решению уравнения (8), находим:

$$\left(\frac{d\xi_k}{dt} \right)^2 = \frac{2A}{m'} \cos \frac{2\pi\xi_k}{a} + C.$$

Так как при $\xi_k = 0$ $\frac{d\xi_k}{dt} = 0$, то $C = -2A/m'$; и скорость смещения частицы выражается формулой

$$\frac{d\xi_k}{dt} = \pm 2 \sqrt{-\frac{A}{m'}} \sin \frac{\pi\xi_k}{a}. \quad (11)$$

Интегрируя это выражение, находим искомое решение уравнения (4) в рассматриваемом случае:

$$\operatorname{tg} \frac{\pi\xi_k}{2a} = C_k e^{\pm \frac{2\pi}{a} \sqrt{-A/m'} t} \quad (12)$$

или же

$$\xi_k = \frac{2a}{\pi} \operatorname{arctg} [C_k e^{\pm \frac{2\pi}{a} \sqrt{-A/m'} t}]. \quad (12a)$$

При $m' > 0$ функция ξ_k имеет колебательный характер; в случае $m' < 0$ она изменяется на a при изменении t от $-\infty$ до $+\infty$.

Именно этот случай соответствует направленному *перемещению частиц вдоль цепочки* при движении рассматриваемой дислокации.

Условие $m' < 0$ означает согласно (10b), что $w < w_0$. Таким образом, *скорость распространения дислокации не превышает скорости звука в данной среде* (в цепочке).

Полученное выше решение может быть переписано в виде

$$\operatorname{tg} \frac{\pi\xi}{2a} = C e^{t/T}, \quad \text{где} \quad T = \frac{a}{2\pi} \sqrt{-m'/A}.$$

Теоретически перемещение каждой частицы на расстояние a осуществляется за бесконечно большой промежуток времени; практически оно осуществляется за время порядка T . При этом перемещение частицы на расстояние, кратное a , может иметь место только в результате прохождения ряда последовательных дислокаций.

Распространение каждой отдельной дислокации в цепочке сходно с движением гусеницы, «горб» которой имеет длину

$$\lambda = wT = \frac{a}{2\pi} \sqrt{\frac{m}{A} (w_0^2 - w^2)}. \quad (13)$$

Из соотношения $\xi_k(0) = \xi_0(-k\tau)$ и формулы (12) получаем:

$$C_k = \operatorname{tg} \frac{\pi \xi_0(-k\tau)}{2a} = C_0 e^{-\frac{2\pi}{a} \sqrt{A/m'} k\tau},$$

откуда следует:

$$\xi_k = \frac{2a}{\pi} \operatorname{arctg} C_0 e^{-\frac{2\pi}{a} \sqrt{A/m'} (t - k\tau)} \quad (14)$$

Полная энергия движущейся цепочки (дислокации) равна

$$W = U + E = \sum_k A \left(1 - \cos \frac{2\pi \xi_k}{a} \right) + \\ + \frac{1}{2} \alpha \sum_k (\xi_{k+1} - \xi_k)^2 + \frac{m}{2} \sum_k \left(\frac{d\xi_k}{dt} \right)^2$$

Пользуясь соотношением (5), т. е. полагая

$$\xi_{k+1}(t) = \xi_k(t - \tau) \approx \xi_k(t) - \tau \frac{d\xi_k}{dt},$$

получаем:

$$W = \sum_k A \left(1 - \cos 2\pi \frac{\xi_k}{a} \right) + \frac{1}{2} (m + \alpha\tau^2) \sum_k \left(\frac{d\xi_k}{dt} \right)^2$$

или, с помощью формулы (11),

$$W = -4A\alpha \frac{\tau^2}{m'} \sum_k \sin^2 \frac{\pi \xi_k}{a}. \quad (15)$$

Воспользовавшись решением уравнения движения в окончательном виде (14) и переходя от суммирования по индексу k

к интегрированию по параметру k в пределах от $-\infty$ до $+\infty$, находим:

$$\begin{aligned} W &= -\frac{4A\alpha\tau^2}{m'} \int_{-\infty}^{\infty} \sin^2 \frac{\pi \varepsilon_k}{a} dk = \\ &= -\frac{16A\alpha\tau^2}{m'} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\lambda e^{\mu k} dk}{(1 + \lambda e^{\mu k})^2} = -16A \frac{\alpha\tau^2}{m'} \frac{1}{\mu}, \end{aligned}$$

где

$$\mu = \frac{4\pi}{a} \sqrt{-A/m'} \tau$$

и

$$\lambda = C_0^2 e^{\frac{4\pi}{a} \sqrt{-\frac{A'}{m'}} t}$$

или же, на основании соотношения (9),

$$W = \frac{4a\alpha\tau}{\pi} \sqrt{A/(\alpha\tau^2 - m)} = \frac{4a^2\alpha}{\pi} \sqrt{A/m (\omega_0^2 - \omega^2)}. \quad (16)$$

Дислокации, распространяющейся с определенной скоростью $\omega < \omega_0$, соответствует, таким образом, строго определенное значение полной энергии. Отсюда ясно, что затухание дислокации при обмене энергией между соседними цепочками должно сопровождаться постепенным уменьшением скорости ее движения.

Заметим, что формула (16) для энергии, а также формула (13) для эффективной длины дислокации могут быть переписаны в виде

$$\lambda = \lambda_0 \sqrt{1 - \omega^2/\omega_0^2} \quad (17)$$

и

$$W = \frac{W_0}{\sqrt{1 - \omega^2/\omega_0^2}}, \quad (17a)$$

совпадающем с релятивистскими формулами для зависимости продольных размеров какого-либо тела и его энергии от скорости движения дислокации ω , отнесенной к скорости звука ω_0 , которая в данном случае заменяет скорость света c . При этом дислокация оказывается способной двигаться лишь в том

случае, если энергия ее превышает некоторое минимальное значение

$$W_0 = \frac{4}{\pi} \sqrt{m\omega_0^2 A}, \quad (18)$$

которое соответствует энергии покоя частицы в теории относительности Эйнштейна. Аналогичным образом такая дислокация должна иметь максимальную длину

$$\lambda_0 = \frac{a}{2\pi} \sqrt{\frac{m\omega_0^2}{A}}. \quad (18a)$$

Дислокации с потенциальной энергией, меньшей W_0 , или с длиной, большей λ_0 , перемещаться не могут. Заметим, что произведение $m\omega_0^2$ представляет собой энергию частицы, движущейся со скоростью звука. Чем больше коэффициент A , равный работе продольного перемещения одного из подвижных атомов цепочки из наиболее в наименее выгодное положение по отношению к подкладке, тем энергия W_0 больше, а длина λ_0 меньше.

С точки зрения излагаемой теории W_0 представляет собой минимальную энергию толчка, способного вызвать в ряду атомов кристалла перемещающуюся пластическую деформацию поперечного направления. Таким образом, эта величина является мерой непластичности, или, вернее, твердости соответствующего кристалла. Сопоставление величины W_0 для разных металлов с цифрами их твердости (по шкале Бринеля) подтверждает эту корреляцию, если считать коэффициенты A того же порядка, как и энергии $m\omega_0^2$, т. е. положить $W_0 = m\omega_0^2$ и $\lambda_0 \approx a$; при таких условиях «твердость» материала можно измерять по скорости распространения в нем продольных звуковых волн. В действительности, однако, поскольку пластичность связана с преодолением *скалывающих* напряжений и поскольку мерой этих напряжений являются коэффициенты A , представляется более правильным измерять твердость тела по отношению к дислокационным процессам рассмотренного выше типа квадратным корнем из произведения $m\omega_{\parallel}^2$ для продольных упругих волн и произведения $m\omega_{\perp}^2$ для поперечных волн, т. е. квадратным корнем из модуля Юнга и модуля сдвига.

§ 4. Затухание дислокации при ее распространении

В реферируемой работе был рассмотрен с помощью той же одномерной модели вопрос о затухании дислокаций при их распространении вдоль подкладки в том случае, если атомы последней не закреплены неподвижно, но способны независимо друг от друга совершать гармонические колебания с одной и той же частотой $\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$ около своих положений равновесия.

При этом нами была использована формула

$$\delta W = \frac{1}{2m} \left| \int_{t_1}^{t_2} F(t) e^{i\omega_0 t} dt \right|^2 \quad (19)$$

для энергии, отнимаемой у движущейся дислокации осциллятором с собственной частотой ν_0 , на который в течение промежутка времени (t_1, t_2) действует сила $F(t)$, возникающая в момент t_1 и исчезающая в момент t_2 .

Если путь, пройденный дислокацией за время t , равен x , число осцилляторов (т. е. атомов подкладки), последовательно «отбирающих» энергию у движущейся цепочки атомов (составляющих дислокацию), равно x/a , так что энергия, потерянная ею за время t , равна

$$\delta W \frac{x}{a} = \delta W \frac{\omega t}{a} = \frac{t}{\tau} \delta W.$$

Таким образом, энергия, теряемая дислокацией за единицу времени, равна

$$\frac{1}{\tau} \delta W = \frac{\omega}{a} \delta W, \quad (19a)$$

где $\tau = \frac{a}{w}$, а w — скорость дислокации; энергия, теряемая ею на единице пути, равна, очевидно, $\frac{1}{a} \delta W$.

Сила, действующая на n -й атом подкладки при прохождении над ним дислокации, равна [см. формулу (3)]

$$F_n = - \frac{\partial U_n}{\partial \xi_n} = - \frac{2\pi A}{a} \sin \frac{2\pi \xi_n}{a}.$$

Для нахождения ее зависимости от времени можно воспользоваться решением, найденным нами выше в случае незатухаю-

щей дислокации:

$$\xi_n = \frac{2a}{\pi} \operatorname{arctg}(C_n e^{\gamma t}),$$

где $\gamma = \frac{2\pi}{a} \sqrt{-A/m'}$, а C_n — постоянный коэффициент. Подставляя последнее выражение в предыдущее, получаем:

$$\begin{aligned} F_n(t) &= -\frac{2\pi A}{a} \sin[4 \operatorname{arctg}(C_n e^{\gamma t})] = \\ &= -\frac{8\pi A}{a} \frac{C_n e^{\gamma t} (1 - C_n^2 e^{2\gamma t})}{(1 + C_n^2 e^{2\gamma t})^2}. \end{aligned} \quad (20)$$

Время действия силы равно практически тому времени

$$T = \frac{1}{\gamma} = \frac{a}{2\pi} \sqrt{-\frac{m'}{A}},$$

за которое дислокация перемещается на расстояние порядка λ . Теоретически, однако, это перемещение осуществляется за бесконечно большой промежуток времени.

При интегрировании выражения (19) мы можем поэтому положить $t_1 = -\infty$, $t_2 = +\infty$, что дает согласно (19) и (20):

$$\delta W = \frac{32\pi^2 A^2}{ma^2} |I|^2, \quad (21)$$

где

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{C_n e^{(\gamma + i\omega)t} (1 - C_n^2 e^{2\gamma t})}{(1 + C_n^2 e^{2\gamma t})^2} dt.$$

Вычисление этого интеграла приводит к выражению

$$\delta W = \frac{8\pi^4 A^2 \omega^2 T^4}{ma^2 \operatorname{ch}^2(\pi\omega T/2)}. \quad (21a)$$

Входящий в эту формулу параметр $T = \frac{1}{\gamma}$ может быть выражен через энергию дислокации $W > W_0$, что позволяет сделать то же самое и для δW .

Не останавливаясь на деталях, отметим, что δW или, вернее, $\Delta W = \frac{1}{a} \delta W$ (потеря энергии на 1 см пути) обращается в нуль при $W \rightarrow W_0$ и при $W \rightarrow \infty$, проходя через максимум в точке, весьма близкой к W_0 (рис. 90).

Эта зависимость потерь энергии от величины самой энергии совершенно аналогична той, которая наблюдается у наэлектризованных частиц при их движении через нейтральное вещество. В этом случае уменьшение потерь при возрастании скорости (или энергии) наэлектризованной частицы объясняется тем, что это возрастание сопровождается *сокращением длительности* взаимодействия

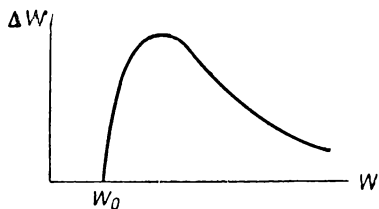


Рис. 90.

между рассматриваемой частицей и электронами в атомах ионизируемого вещества. Естественно, что энергия, передаваемая первой последним, уменьшается при сокращении этой длительности, достигая максимума в том случае, когда скорость частицы имеет тот же порядок величины, как и скорость электронов в атомах.

В рассматриваемом случае роль электронов играют колеблющиеся атомы подкладки. Если «время столкновения» их с пробегающей около них дислокацией становится много меньше периода их свободных колебаний, то дислокация почти не отдает им энергии, распространяясь практически без угасания.

Дальность пробега дислокации с начальной энергией W можно определить приближенно формулой

$$\bar{x}_{eff} = \frac{a}{\delta W} W.$$

При возрастании W от значений порядка 10^{-12} эрг (что соответствует $W \approx W_0$) до 10^{-10} эрг x_{eff} возрастает от 10^{-7} до 10^2 см. Непосредственных экспериментальных подтверждений эти выводы пока не имеют.

§ 5. Распространение двойникования как движение ориентационной дислокации и трансляционные дислокации поперечного типа

В третьей из опубликованных нами в 1938 г. работ мы рассмотрели процесс, до некоторой степени аналогичный процессу пластической деформации, но связанной с переходом цепочки атомов или молекул не в эквивалентные положения

(путем последовательного перемещения каждого атома на 1 шаг, т. е. на постоянную решетки в продольном направлении), а в *симметричное* или «двойниковое» положение. Теория распространения этого процесса в ряду подвижных частиц, расположенных на неподвижной «подкладке», совершенно аналогична теории распространения дислокации в рассмотренной выше одномерной модели, если заменить последовательную трансляцию атомов последовательным поворотом молекул. Схема такого перехода иллюстрируется рис. 91, изображающим распределение осей молекул в начальном состоянии, которое представляет собой дислокацию, соответствующую двойнико-

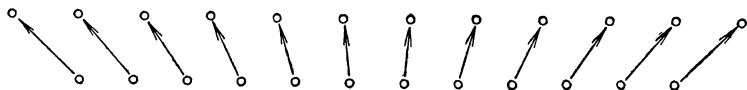


Рис. 91.

ванию. Поскольку мы при этом не учитываем взаимодействия одного горизонтального слоя со следующим (предполагая, что молекулы «следующего» слоя перемещаются вместе с концами молекул рассматриваемого слоя), наша модель является, конечно, грубым упрощением действительности, так же, впрочем, как и аналогичная модель пластической деформации, рассмотренная нами раньше.

Если в этой модели концы молекул трактовать как подвижные атомы, а начала — как атомы неподвижной подкладки и если заменить расстояние a между соседними атомами перемещением b концов молекул при их повороте из исходного положения в двойниковое, то для динамики этого перехода мы получим результаты, практически совпадающие с предыдущими. Разница заключается лишь в том, что при повороте молекул слой, образуемый ими, сначала утолщается (когда оси молекул выпрямляются), а затем снова утоньшается, что, конечно, должно отражаться и на поведении следующих слоев.

Кроме «ориентационной» дислокации, типа изображенной на рис. 91, возможна «ориентационная» дислокация иного типа (рис. 92), в которой на $n + 1$ атомов верхнего ряда приходится n атомов в нижнем ряду.

Так же как и в случае трансляционных дислокаций, обуславливающих пластическую деформацию кристаллического

материала, ориентационные дислокации, обуславливающие его двойникование, могут перемещаться по кристаллу только в том случае, если энергия их W превышает некоторое минимальное значение W_0 ; при $W < W_0$ процесс двойникования «застывает» в некоторой точке. Движение ориентационной дислокации



Рис. 92.

также сопровождается ее торможением и заканчивается остановкой. Наконец, скорость ее никогда не может превысить скорости звуковых колебаний, которые молекулы могут совершать около своих равновесных ориентаций, не переходя в симметричные ориентации.

Рассмотрим в заключение этого параграфа вопрос о распространении трансляционных дислокаций не продольного, а *поперечного* типа. Такие дислокации представляют некоторое сходство с поперечными (а не продольными) колебаниями и могут быть схематически представлены при помощи одномерной цепочки подвижных атомов, лежащей на двумерной подкладке неподвижных атомов.

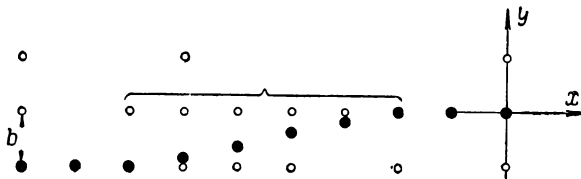


Рис. 93.

Представим себе на плоскости xu два ряда атомов, параллельных оси x , из которых один (левый) сдвинут на одно место, т. е. на расстояние b , по отношению к другому (правому). Эти два ряда соединяются друг с другом рядом промежуточных атомов, сдвинутых по отношению друг к другу в поперечном направлении на *доли* межуатомного расстояния b .

Эта перемычка и образует «поперечную трансляционную дислокацию» (рис. 93).

Движение такой дислокации сводится к перемещению промежуточных атомов (в отрезке λ) от одного прямолинейного ряда к другому путем последовательного перемещения в поперечном направлении на длину $\Delta u = b$.

Предположим, что силовое поле подкладки в направлении оси y имеет синусоидальный характер (его распределение по оси x не имеет существенного значения), т. е. что потенциальная энергия k -й подвижной частицы зависит от ее смещения η_k по оси y согласно формуле $A \left(1 - \cos \frac{2\pi\eta_k}{b} \right)$, тогда как взаимодействие подвижных частиц друг с другом зависит от их относительного смещения вдоль той же оси по формуле

$$\frac{1}{2} \beta (\eta_{k+1} - \eta_k)^2.$$

При таких условиях наряду с обыкновенными поперечными колебаниями атомов около их равновесных положений возможны последовательные перемещения их в поперечном направлении на отрезки b , в полном соответствии с продольными перемещениями в рассмотренном прежде случае.

Энергия этих поперечных дислокаций и их длина зависят при этом от скорости w их перемещения вдоль оси x по тем же самым формулам, которые были выведены выше для продольных дислокаций, а именно (13) и (15), если при этом под w_0 подразумевать скорость распространения обычных поперечных колебаний в прямолинейной цепочке, параллельной оси x .

Рассмотренные выше продольные дислокации являются обобщением понятия о диссоциированных атомах и атомных дырках в кристаллах. В сущности говоря, последние представляют собой предельную форму продольных дислокаций, локализующихся на отрезке порядка межуатомного расстояния a . Такие «сосредоточенные» дислокации не могут перемещаться в кристалле подобно дислокациям более общего типа вследствие своего чрезвычайно *сильного затухания*. Вопрос этот не подвергался строгому теоретическому рассмотрению. Ясно, однако, что если нарушение правильности в кристалле ограничивается наличием одной атомной дырки, то при замещении ее одним из соседних атомов последний сразу же теряет добавочную энергию, которая позволила ему перескочить через потенциальный барьер, отделяющий исходную дырку от новообразующейся; благодаря этому процесс сразу же останавливается, чтобы возобновиться через некоторое время, когда

один из новых атомов, сбрамливающих дырку в ее новом положении, приобретает в результате тепловых флуктуаций энергию, необходимую для того, чтобы передвинуть ее на новое место (рядом с предыдущим).

Таким образом, диффузия или, вернее, самодиффузия атомов в кристалле представляется крайней — наиболее медленной — формой перемещения в нем дефектов структуры, но зато требующей меньшей энергии активации, чем дислокации менее концентрированного типа, которые соответствовали бы более быстрому переносу этих структурных дефектов.

Представляется естественным, что затухание дислокаций при их перемещении происходит тем быстрее, чем выше температура тела, так что при нагревании последнего средняя длина дислокаций в нем сокращается и процессы пластической деформации все более дегенерируют в процессы самодиффузии. Подобные эффекты могут иметь место не только в кристаллических, но и в аморфных телах, где самодиффузия обуславливает *вязкость* тела, тогда как дислокации конечной длины, проявляющиеся более отчетливо при более низких температурах, обнаруживаются в виде *пластичности*. Таким образом, между вязким течением жидкостей и пластическим течением твердых тел — в особенности кристаллических, а отчасти и «сильно упрочненных» аморфных — не существует резкого различия: один тип течения с изменением температуры постепенно переходит в другой. При этом пластическое течение преобладает при низких температурах, где, однако, оно затрудняется сопутствующим ему упрочнением, а вязкое течение — при высоких температурах, когда лежащее в его основе движение дислокаций становится невозможным вследствие их быстрого затухания.

Аналогичные явления, как уже упоминалось выше, должны иметь место при движении электронов в кристаллических и расплавленных проводниках. Однако теория цепочкообразного перемещения электронов по атомам (или, вернее, положительным ионам) при избытке или недостатке одного электрона на n положительных ионов остается математически неразработанной, чем, вероятно, и объясняется отсутствие до сих пор молекулярной теории явлений сверхпроводимости некоторых тел (металлов) при низких температурах (ср. гл. V, § 4)¹⁾.

¹⁾ Здесь следует указать на совершенно различный физический механизм электронных и ионных движений в твердом теле. Указан-

§ 6. Теория дислокаций в непрерывной изотропной среде

Изложенная выше теория движущихся дислокаций основана на использовании упрощенных («двухрядных») атомных моделей соответствующих физических процессов. Главный ее недостаток заключается в неучете того обстоятельства, что над первой (подвижной) цепочкой находится такая же вторая цепочка и т. д. и что все эти цепочки должны перемещаться либо совместно, как одно целое, либо же одновременно сдвигаться по отношению друг к другу так же, как вторая по отношению к первой (предполагаемой неподвижной).

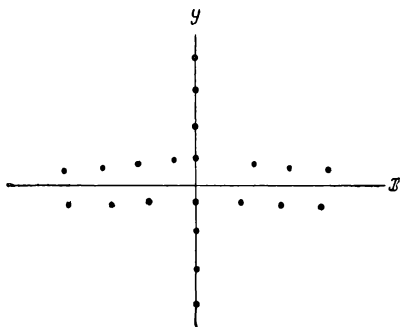


Рис. 94.

Недавно была сделана попытка¹⁾ развить математическую теорию *неподвижных* дислокаций в *трехмерных* кристаллах, трактуя последние как упругие изотропные среды и связывая дислокации с наличием «особенных точек» (или плоскостей), вдоль которых атомы частично сближены или удалены или сдвинуты относительно друг друга в продольном или поперечном направлении. В результате нарушения естественных контактов между атомами и замены их новыми кристалл находится хотя и в равновесном, но внутренне напряженном состоянии, из которого он стремится перейти в состояние ненапряженное путем соответствующих перемещений (рис. 94).

ная аналогия носит лишь чисто внешний, формальный характер. (Прим. ред.)

¹⁾ J. Burgers a. W. Burgers. Proc. Kon. Akad. Amst. 42, 263, 378 (1939), см. также J. Koehler. Phys. Rev. 60, 397, 1941.

Рассмотрим сначала, для простоты, случай *поперечной* дислокации, которая уже была исследована нами в предыдущем параграфе с помощью двухрядной атомной модели.

Заменяя цепочку атомов упругим телом, в котором левая часть верхней половины ($y > 0, x < 0$) сдвинута относительно нижней в направлении оси z на величину u_z , не зависящую от z , мы можем охарактеризовать процесс «выравнивания» соответствующей дислокации уравнением

$$\frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial y^2} - \frac{1}{w_0^2} \frac{\partial^2 u_z}{\partial t^2} = 0, \quad (22)$$

описывающим распространение поперечных упругих волн со скоростью w_0 . Наличие дислокации может быть при этом учтено надлежащими граничными условиями, которые мы не будем устанавливать заранее.

В случае неподвижной (статической) дислокации предыдущее уравнение сводится к

$$\frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial y^2} = 0. \quad (22a)$$

Общее решение его можно искать в виде

$$u_z = f(x + iy) = \varphi(x, y) + i\psi(x, y),$$

отождествив u_z с вещественной или мнимой частью f

Рассмотрим простейшее решение этого типа, соответствующее функции вида

$$f = A \ln(x + iy) = A \ln r + iA\theta,$$

где $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ и $\theta = \arctg \frac{y}{x}$ (A — постоянная). Из двух возможных вариантов решения физически интересным является в данном случае тот, для которого u_z совпадает с мнимой частью, т. е.

$$u_z = \frac{b}{2\pi} \arctg \frac{y}{x}. \quad (23)$$

Коэффициент A мы написали здесь в виде $\frac{b}{2\pi}$, так как обход вокруг точки $x = y = 0$ по какой-либо замкнутой линии увеличивает u_z на b в соответствии с характером рассматриваемой дислокации. Физически это означает, что атомы, расположенные непосредственно вдоль положительной оси y по ле-

вую сторону от нее, сдвинуты вдоль оси z на постоянную решетки b относительно атомов, расположенных справа от нее.

Мы не будем останавливаться здесь на более подробном описании рассматриваемой деформации (которую мы рассмотрели лишь для иллюстрации) и перейдем к исследованию ее равномерного движения вдоль оси x со скоростью w .

В этом случае зависимость u_z от x и t должна сводиться к зависимости от одного параметра

$$x' = x - wt,$$

чему соответствуют равенства

$$\frac{\partial u_z}{\partial t} = -w \frac{\partial u}{\partial x} \text{ и } \frac{\partial^2 u_z}{\partial t^2} = w^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2},$$

при учете которых уравнение (22) принимает вид

$$\left(1 - \frac{w^2}{w_0^2}\right) \frac{\partial^2 u_z}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial y^2} = 0, \quad (24)$$

т. е.

$$\frac{\partial^2 u_z}{\partial x''^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial y^2} = 0, \quad (25)$$

где

$$x'' = \frac{x - wt}{\sqrt{1 - w^2/w_0^2}}. \quad (25a)$$

Это соотношение совершенно аналогично преобразованию Лоренца, в котором скорость света заменена скоростью звука. Отсюда сразу же следует, что скорость распространения поперечной дислокации не может превысить скорости распространения упругих волн в рассматриваемой среде.

Из сравнения уравнений (22) и (25) явствует, что при переходе покоящейся дислокации (23) к движению со скоростью w она приобретает вид

$$u_z = \frac{b}{2\pi} \operatorname{arctg} \left(\frac{y}{x''} \right).$$

Заметим, что эта формула внешне напоминает формулу (12а), полученную нами (Конторовой и автором) при исследовании движения продольных дислокаций.

Вычисление энергии движущейся поперечной дислокации приводит также к результатам, аналогичным полученным ранее.

Согласно хорошо известной формуле теории упругости потенциальная энергия покоящейся дислокации равна

$$U_0 = \frac{\mu}{2} \int \left[\left(\frac{\partial u_z}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial u_z}{\partial y} \right)^2 \right] dx dy dz,$$

где интеграл берется по всему объему рассматриваемого тела.

В случае движущейся дислокации это выражение заменяется следующим:

$$U = \frac{1}{2} \mu \int \left[\frac{1}{\gamma^2} \left(\frac{\partial u_z}{\partial x''} \right)^2 + \left(\frac{\partial u_z}{\partial y} \right)^2 \right] \gamma dx'' dy dz,$$

где

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - w^2/w_0^2}}.$$

Так как зависимость u_z от x (или x'') и y согласно (23) совершенно одинакова, то

$$\int \left(\frac{\partial u_z}{\partial x} \right)^2 dV = \int \left(\frac{\partial u_z}{\partial y} \right)^2 dV,$$

и, следовательно, обозначая $\beta = \frac{w}{w_0}$, получим:

$$U = \frac{1}{2\gamma} U_0 + \frac{1}{2} U_0 \gamma = U_0 \frac{1 - \frac{1}{2} \beta^2}{\sqrt{1 - \beta^2}}.$$

Прибавляя к этому выражению кинетическую энергию движущейся дислокации

$$\begin{aligned} K &= \frac{1}{2} \rho \int \left(\frac{\partial u_z}{\partial t} \right)^2 dx dy dz = \\ &= \frac{1}{2} \rho \int \left[\left(\frac{\partial u_z}{\partial x''} \right)^2 \frac{w^2}{1 - \beta^2} \right] \sqrt{1 - \beta^2} dx'' dy dz = \frac{w^2}{\sqrt{1 - \beta^2}} \frac{\rho}{\mu} \frac{U_0}{2} \end{aligned}$$

и замечая, что $\frac{\mu}{\rho} = w_0^2$ (где μ — модуль сдвига, ρ — плотность тела), получаем:

$$K = \frac{1}{2} U_0 \frac{\beta^2}{\sqrt{1 - \beta^2}}$$

и окончательно

$$E = U + K = \frac{U_0}{\sqrt{1 - \beta^2}}.$$

Недавно (1949 г.) Эшельби¹⁾ дал общую теорию движущихся продольных дислокаций, рассматривая их с помощью рэлеевского метода поверхностных волн на границе $x = 0$ двух половин одного и того же тела, предварительно отделенных друг от друга и подвергшихся продольным дислокациям в противоположных направлениях, а затем снова «склеенных» друг с другом вдоль той же поверхности. В этом случае, так же как и в случае обычных рэлеевских волн на границе одного какого-либо тела с пустотой или же на границе двух различных тел, наряду с поперечными упругими волнами возникают также и продольные; при этом, однако, оказывается, что роль предельной скорости для распространения играет меньшая из двух скоростей, а именно, скорость поперечных волн. Ввиду сложности теории Эшельби мы не будем излагать ее здесь более подробно.

§ 7. Особенности пластичности металлических тел

Мы видим, что, таким образом, модель изотропного континуума приводит практически к тем же результатам, как и модель одномерной цепочки атомов, применявшаяся нами ранее. Ее преимуществом является возможность описать процесс не в одном, а в трех измерениях, не прибегая к атомистическим представлениям, которые играют существенную роль лишь при определении константы дислокации a , а также при рассмотрении механизма распространения дислокации с принципиальной точки зрения. В случае дислокаций, длина которых (λ) велика в сравнении с постоянной кристаллической решетки, детали атомистической структуры становятся мало существенными, и метод упругого континуума оказывается столь же удобным для решения вопросов теории пластичности, как и для решения вопросов обыкновенной, макроскопической, теории упругости. При этом, конечно, упругие константы кристалла, как параметры, характеризующие его поведение, должны быть дополнены рядом «пластических констант», например минимальных значений энергии (на единицу площади), которые требуются

¹⁾ J. D. Eshelby, Proc. Phys. Soc. (A) 62, 307 (1949).

для движущейся дислокации с той или иной ориентацией плоскости и направления «скольжения». При этом, конечно, оказывается достаточным знать эти константы только для немногих плоскостей и направлений, являющихся наиболее выгодными, т. е. требующих наименьших энергий для активации дислокационного процесса. Кроме того, однако, необходимо знать коэффициенты упрочнения и отдыха, а также потери энергии при перемещении дислокации и ее «свободный пробег».

Несмотря на длительное изучение механических свойств твердых тел и, в особенности, их пластичности, до самого последнего времени этот вопрос не только не имел правильного решения, но даже не мог быть правильно поставлен. Можно сказать, что введение подвижных дислокаций и теории их движения впервые поставило вопрос о пластической деформации и о твердости кристаллов на правильные рельсы. Однако в настоящее время еще очень мало сделано в отношении дальнейшего развития теории пластичности и ее конкретных применений к тем или иным телам¹⁾.

Так, например, известно, что металлы, в особенности монокристаллические, до их механической обработки (т. е. «наклёпа») являются самыми пластичными из всех тел; если с электрической точки зрения они отличаются от диэлектриков своей электропроводностью (при низких температурах), то с точки зрения своих механических свойств они столь же сильно отличаются от диэлектриков (которые становятся особенно хрупкими при низких температурах) именно своей пластичностью. Это обстоятельство с несомненностью показывает, что высокая пластичность металлов связана с наличием в них коллективизированных электронов. Однако природа и происхождение этой корреляции остаются неясными. Можно думать, что в основе ее лежат малые размеры металлических ионов; на движение их, при распространении дислокаций, электронная жидкость, в которой они «плавают», если и оказывает какое-либо сопротивление, то скорее электрическое (при разделении зарядов противоположного знака), чем механическое. Той же малостью металлических ионов объясняется относительно малое изменение объема и других свойств типичных металлов при их плавлении. От той же самой причины, несомненно, зависит малая вязкость металлов в расплавленном состоянии и слабая чув-

¹⁾ См. список литературы в конце настоящей главы. (Прим. ред.)

ствительность этой вязкости (так же как и электропроводности) к внешнему давлению, в то время как у расплавленных диэлектриков зависимость вязкости от давления выражена чрезвычайно резко.

Остается еще добавить, что в случае металлов пластичность чрезвычайно сильно зависит от разного рода *примесей*. Особенно сильное влияние на упрочнение металлов оказывают примеси таких веществ (также преимущественно металлических), которые являются *плохо растворимыми* при данной температуре и которые при своей кристаллизации образуют новые фазы, «блокирующие» (как выражаются некоторые авторы) кристаллические зерна основного металла. Если упрочнение последнего на начальных этапах деформации зависит преимущественно от возникновения и распространения дислокаций, которые связаны с дроблением монокристаллов на более мелкие монокристаллические области, то огромное упрочнение, достигаемое в разных технических сплавах, несомненно зависит от распада их в процессах пластической деформации на взаимно блокирующие друг друга фазы.

§ 8. Механизм спекания металлических порошков (металлокерамика)

В заключение рассмотрим вкратце технически весьма важный вопрос о *спекании* металлических порошков. В случае тугоплавких веществ образование монолитного металла может быть легче осуществлено процессом спекания ниже температуры плавления, нежели процессом сплавливания.

Процесс спекания заключается в следующем. Металлический порошок прессуется и затем выдерживается при высокой температуре, однако значительно более низкой, чем температура плавления. Через некоторое время имеющиеся в этом порошке (и первоначально сообщающиеся друг с другом) поры исчезают, и получается более или менее компактный кусок металла, содержащий лишь изолированные и постепенно сокращающиеся поры. Этот процесс спекания связан, в обеих своих стадиях, с усадкой, т. е. с уменьшением объема.

Каким же механизмом обуславливается процесс спекания? Для того чтобы ответить на этот вопрос, представим себе сначала, что все зерна, образующие рассматриваемый порошок,

мгновенно расплавились, т. е. превратились в жидкие капли. Ясно, что все эти капли сольются друг с другом под влиянием сил поверхностного натяжения, стремящихся уменьшить поверхность остающихся между ними пор.

Поскольку кристаллы способны течь подобно жидкостям (механизмом пластической деформации или диффузионного течения), вполне естественно, что при высоких температурах, когда текучесть металлических кристаллов является достаточно большой, весь агрегат зерен начинает стягиваться в одну массу. Отдельные зерна сливаются друг с другом подобно каплям, хотя и относительно медленно. Нетрудно понять, что скорость спекания, т. е. слияния частичек металлического порошка, будет во столько же раз меньше, чем скорость слияния жидких капель, во сколько вязкость кристаллического металла больше, чем вязкость металла жидкого. Если, например, вязкость в 10^{10} раз больше, то спекание будет происходить в 10^{10} раз медленнее, чем слияние отдельных капелек. Если капельки могут сливаться в 10^{-5} сек, то слияние твердых зерен в результате действия тех же самых капиллярных сил может произойти в 10^5 сек, т. е. примерно в сутки. Будет ли течение, обуславливающее слияние, осуществляться путем пластической деформации или диффузионным механизмом — роли не играет. Этот вопрос может быть решен экспериментально путем изучения скорости спекания в зависимости от температуры. Отметим, что скорость спекания становится заметной при температурах, близких к температуре рекристаллизации. Эта корреляция между температурой спекания и температурой рекристаллизации указывает на то, что течение, обуславливающее спекание, представляет собой не пластическую деформацию, а скорее диффузионное течение. В последнем случае скорость спекания в зависимости от температуры должна определяться выражением вида

$$\text{const } e^{-\frac{U}{kT}},$$

где энергия активации U совпадает с той, которая входит в выражение для коэффициента диффузии в рассматриваемом веществе (в твердом состоянии).

Наряду с только что рассмотренным объемным механизмом спекания мыслим и другой — поверхностный механизм. Можно себе представить, что изменение поверхности кристалла осу-

ществляется не объемным перемещением его атомов, а их поверхностным перемещением.

Для того чтобы составить себе представление о механизме такого поверхностного перемещения, необходимо, прежде всего, уточнить наши представления о структуре поверхностного слоя кристалла. Обычно мы представляем себе этот поверхностный слой в виде совершенно плоской грани. Это, однако, не верно. Представьте себе, что кристалл находится в равновесии со своим насыщенным паром. Ясно, что атомы из газообразной фазы, независимо друг от друга, попадают на поверхность кристалла. На этой поверхности они могут образовывать маленькие плоские группы или «островки» толщиной в один атомный слой, которые потом разрастаются в боковые стороны. Первые атомы, образующие подобную группу, связаны с поверхностью кристалла слабо и потому легко от нее отрываются; однако в дальнейшем атомы удерживаются на поверхности благодаря своему взаимному притяжению гораздо более прочно. Таким образом, на поверхности образуются две «плоские» фазы: «газообразная», состоящая из отдельных атомов, и как бы «твердая» фаза, образуемая плоской группой атомов. При этом движение атомов происходит не только в «вертикальном» направлении — с поверхности в газовую фазу или из газа на поверхность кристалла; оно происходит и в горизонтальном направлении, т. е. вдоль поверхности. Единичные адсорбированные атомы образуют нечто вроде плоского газа и могут свободно перемещаться по поверхности. В частности, они могут присоединяться к плоской группе атомов и, наоборот, отрываться от нее и переходить в плоскую газообразную фазу.

Изменение формы кристалла в результате передвижения по поверхности его частиц происходит следующим образом: периферические атомы отдельных атомных групп отрываются друг от друга, меняя очертания групп, затем отрываются вовсе от них, переходя в плоскую газовую фазу и присоединяясь затем к новым группам. Таким образом, не теряя связи с кристаллом, т. е. не переходя в объемную газовую фазу, они могут путешествовать по его поверхности, постепенно изменяя форму последней.

Вопрос об относительной роли поверхностной диффузии и объемного течения в процессах спекания порошков в настоящее время еще не выяснен.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Х. Коттрель, Теория зацеплений (дислокаций) в кристаллической решетке, УФН 46, 179 (1952).
2. М. В. Классен-Неклюдова и Т. А. Конторова, По поводу дислокационной гипотезы пластичности, УФН 52, 143 (1954).
3. А. Коттрель, Теория дислокаций, Статья в сборнике «Успехи физики металлов», стр. 155—223, Metallurgizdat, 1956.
4. Г. А. Гич, Теория спекания, Статья в сборнике «Успехи физики металлов», стр. 120—154, Metallurgizdat, 1956.
5. Е. Шмид и В. Боас, Пластичность кристаллов, в особенности металлических, ОНТИ, 1938.
6. Н. Н. Давиденков, Некоторые проблемы металловедения материалов, 1943.
7. Рид, Теория дислокаций, Metallurgizdat, 1956.
8. Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, Гостехиздат, 1957.



