ПРОБЛЕМЫ НОВЕЙШЕЙ ФИЗИКИ

ПОД ОБЩЕЙ РЕДАКЦИЕЙ
АКАД. А. Ф. ИОФФЕ, ПРОФ. С. Ф. ВАСИЛЬЕВА Д. З. БУДНИЦКОГО

Проф. Я. И. ФРЕНКЕЛЬ

ТЕОРИЯ ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ ТЕЛ

ГТТИ • 1934



ПРОБЛЕМЫ НОВЕЙШЕЙ ФИЗИКИ

ПОД ОБЩЕЙ РЕДАКЦИЕЙ

акад. А. Ф. Иоффе, проф. С. Ф. Васильева

Д. З. Будницкого

ВЫПУСК XIV

*

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ТЕХНИКО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ

ПРОВЕРЕНО

Проф. Я. И. ФРЕНКЕЛЬ

ТЕОРИЯ ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ ТЕЛ

*

ИЗДАТЕЛЬСТВО · ЛЕНИНГРАД · МОСКВА · 1934

Настоящий выпуск Проблем выходит в связи с исполнившимся осенью 1933 г. пятнадцатилетием деятельности институтов Физико-технического комбината.

1-я тип. ОНТИ НКТП СССР „Красный Печатник". Ленинград, Международный, 75а.

I. МЕЖДУЧАСТИЧНЫЕ СИЛЫ.

§ 1. Общие принципы теории междучастичных сил. Силы взаимодействия между атомами и молекулами могут быть сведены в принципе к электростатическим (Кулоновым) силам притяжения и отталкивания между электронами и положительными ядрами, а также к силам инерции, зависящим от быстрого движения электронов. При учете этих инерционных или кинетических сил существенную роль играет принцип Паули, который приводит к тому, что кинетическая энергия электронов возрастает с увеличением их объемной концентрации. Этим обстоятельством обусловливаются, по крайней мере отчасти, силы отталкивания между атомами, обеспечивающие сопротивление твердых и жидких тел сжатию.

Помимо этого кинетического эффекта, движение электронов имеет существенное значение и для расчета электростатических сил, поскольку мы имеем дело лишь со средними значениями последних. В случае одного электрона эти средние значения могут быть вычислены по закону Кулона, если заряд электрона распределить в пространстве с объемной плотностью, пропорциональной длительности или вероятности пребывания его в соответствующем месте, т. е. с плотностью обратно пропорциональной его скорости, если производить расчет по классической механике, или пропорциональной квадрату модуля волновой функции ψ, если классическую механику заменить волновой.

В случае двух или более электронов подобное простое усреднение оказывается невозможным (в виду, того,

что волновая функция ψ определяется не в трехмерном пространстве, а в многомерном конфигурационном пространстве). В результате усреднения по всевозможным конфигурациям электронов при расчете их взаимодействия друг с другом получаются дополнительные члены, которые при приближенном описании движения обычно интерпретируются как „перестановочные силы" (Austauschkräfte). Эти перестановочные силы играют существенную роль при взаимодействии между нейтральными атомами.

В нижеследующих параграфах мы рассмотрим ряд типичных случаев, с которыми приходится встречаться при изучении междучастичных сил в твердых и жидких телах. Заметим, что в этом отношении между твердыми и жидкими телами нет существенной разницы. Это обстоятельство вытекает из незначительной разницы в их плотности, сжимаемости и скрытой теплоте испарения. В последнее время удалось установить, что многие жидкости, подобно твердым телам, обладают, по крайней мере в малых объемах и при температурах, далеких от критической, более или менее правильным кристаллическим (или вернее микрокристаллическим) строением. Текучесть жидкостей, которая составляет их характерное отличие от твердых тел, представляет собой, как мы увидим ниже, свойство, мало связанное с величиной сил сцепления.

Хотя в настоящей главе мы будем говорить главным образом о твердых телах, однако, результаты, которые мы получим, применимы без существенного изменения и к жидкостям.

§ 2. Металлы и статистический метод Томаса—Ферми. Как показали Паули [1] и Зоммерфельд [2], движение свободных электронов в типичном металле (напр. натрие) можно описывать таким образом, как если бы металл представлял собой пустой ящик, поверхность которого

играет роль непроницаемых стенок. Поскольку объемная концентрация электронов очень велика, они должны, согласно статистике Паули—Ферми, обладать очень большими скоростями (порядка нескольких вольт, т. е. того же порядка, как и в изолированных атомах), практически не зависящими от температуры в пределах в несколько тысяч градусов.

Ограничиваясь поэтому абсолютным нулем температуры, мы можем воспользоваться для средней кинетической энергии одного электрона известной формулой:

$$\overline{W} = \frac{3}{10}\,\frac{h^2}{m}\left(\frac{3}{8\pi}\,n\right)^{2/3}, \qquad (1)$$

где h — постоянная Планка, m — масса электронов, а n — число их в единице объема.

Рассматривая совокупность электронов как идеальный газ, мы можем вычислить производимое ими давление по формуле

$$P_k = \frac{1}{3}\,n\overline{W} = \frac{1}{10}\,\frac{h^2}{m}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} n^{5/3}. \qquad (1a)$$

Это давление, распирающее металлическое тело, должно при обычных условиях уравновешиваться отрицательным давлением, зависящим от взаимного притяжения атомов. Для расчета этого притяжения мы должны учесть то обстоятельство, что валентные электроны отделены от атомов и образуют газ постоянной плотности, в котором как бы плавают положительные ионы. Таким образом каждый ион в среднем окружен со всех сторон объемным отрицательным зарядом. Потенциальная (электрическая) энергия металла выразится при таких условиях примерно таким же образом, как если бы электроны образовывали кристаллическую решетку, подобную той, которую образуют ионы. С этой точки зрения металлический натрий можно было бы описывать примерно так

же, как кристалл хлористого натрия, заменив лишь отрицательные ионы хлора — электронами.

Приэтом потенциальная энергия кулоновых сил, отнесенная к одному атому, может быть выражена формулой

$$u = -\alpha\frac{e^2}{R}, \tag{2}$$

где R — расстояние между соседними атомами, $\pm e$ заряд ионов и электронов, а α — численный коэффициент порядка 1.

Полагая $R = \gamma n^{-1/3}$, где в случае простой кубической решетки коэффициент $\gamma = 1$, а в других случаях близок к 1, получаем

$$u = -\alpha' e^2 n^{1/3} \left(\alpha = \frac{\alpha}{\gamma}\right). \tag{2a}$$

Обозначая общее число атомов (а, следовательно, и свободных электронов) через N, а объем тела — через V, мы получаем для потенциальной энергии всего тела как функции V выражение

$$U = -N^{4/3}\alpha'\frac{e^2}{V^{1/3}}. \tag{3}$$

Отсюда легко вычислить внутреннее давление, стягивающее тело, по формуле

$$P_i = -\frac{dU}{dV} = -\frac{1}{3}\alpha' N^{4/3}\frac{e^2}{V^{4/3}},$$

т. е.

$$P_i = -\frac{1}{3}\alpha' e^2 n^{4/3}. \tag{3a}$$

При отсутствии внешних сил это внутреннее давление должно уравновешиваться кинетическим давлением, т. е. мы должны иметь $P_k + P_i = 0$. Отсюда получаем согласно (1а):

$$n^{1/3} = \frac{10}{3}\left(\frac{8\pi}{3}\right)^{2/3}\alpha'\frac{me^2}{h^2} \tag{4}$$

или, полагая $e = 5 \cdot 10^{-10}$, $h = 6{,}5 \cdot 10^{-27}$, $m = 10^{-27}$, $a' = 1$:

$$n^{1/3} = 8{,}10^7 \; cm^{-1}$$

Это означает, что в нормальном состоянии металла расстояние между соседними атомами должно равняться по порядку величины 10^{-8} *см* — результат, который находится в полном согласии с действительностью.

Формулу (4) можно вывести из условия минимума полной энергии тела:

$$E = N(\overline{W} + U) = \alpha n^{2/3} - \beta n^{1/3} \tag{5}$$

Условие $\frac{dE}{dn} = O$ приводит таким образом к равенству:

$$2\alpha n = \beta \tag{5a}$$

или

$$2\overline{W} = -U, \tag{5b}$$

которое совпадает с (4). Заметим, что равенство (5b) непосредственно вытекает из теоремы вириала в применении к Кулоновым силам.

Если металл сжат или растянут какими-нибудь внешними силами, в виде положительного или отрицательного давления, то энергия его увеличивается по сравнению с минимальной E_0 на величину

$$E - E_0 = \frac{1}{2}\left(\frac{d^2E}{dR^2}\right)_0 (R - R_0)^2$$

Полагая здесь

$$R = n^{-1/3} = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3},$$

имеем

$$\frac{R - R_0}{R_0} = \frac{1}{3}\,\frac{V - V_0}{V_0}$$

и следовательно

$$E - E_0 = \frac{1}{2} K \frac{(V - V_0)^2}{V_0},$$

где

$$K = \frac{1}{9}\frac{R^2}{V_0}\left(\frac{d^2E}{dR^2}\right)_0. \qquad (6)$$

Величина $E - E_0$ может быть определена как упругая энергия тела. Ее производная по объему $K = \frac{V - V_0}{V_0}$ равна внешнему давлению p. Таким образом, величина K представляет собой модуль сжимаемости тела. Пользуясь выражением (5) в связи с (1) и (2), мы получаем для него следующую формулу:

$$K = \frac{a}{9} e^2 n^{4/3}. \qquad (6a)$$

Эта формула находится в хорошем согласии с опытными данными в случае щелочных металлов, правильно отражая как абсолютные значения K, так и зависимость их от концентрации n, т. е. от атомного объема. В случае других металлов согласие с опытом оказывается хуже. Изложенная в этом параграфе теория была развита мной в 1928 г.[3]

§ 3. Усовершенствование предыдущей теории. Изложенная теория является конечно лишь грубым приближением к действительности. Мы посмотрим теперь, в каких направлениях она может быть усовершенствована.

1. Схематизируя Боровскую теорию строения атома в связи с принципом Паули, Томас[4] и Ферми[5] дали следующий простой метод описания распределения электронов в тяжелом атоме. Электроны рассматриваются как сжатый газ, тяготеющий к ядру и распределяются вокруг него таким образом, чтобы максимальная кинетическая энергия их в каждой точке W_0 была как раз достаточна для удаления на бесконечность:

$$W_0 = \varepsilon\varphi, \qquad (7)$$

где φ — результирующий электрический потенциал, ε — заряд электрона и, следовательно — $\varepsilon\varphi$ — его потенциаль-

ная энергия в соответствующей точке. При этом концентрация электронов n в каждой точке связана с W_0 той же самой формулой

$$W_0 = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3}{8\pi}\, n\right)^{2/3}, \qquad (7a)$$

как и в частном случае равномерного распределения в пространстве. Заменяя $\varepsilon\varphi$ через f и подставляя выражение:

$$n = \frac{8\pi}{3h^3}\,(2m)^{3/2} f^{3/2}, \qquad (7b)$$

вытекающее из этих уравнений, в уравнение Пуассона $\nabla^2 \varphi = +4\pi\varepsilon n$, получаем известное уравнение Томаса—Ферми:

$$\nabla^2 f = \gamma f^{3/2}, \qquad (8)$$

где

$$\gamma = \frac{32\pi^2}{3}\,\varepsilon^2\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}.$$

К этому уравнению необходимо прибавить граничные условия

$$(fr)_{r=0} = Z\varepsilon^2 \text{ и } (fr)_{r=\infty} = 0, \qquad (8a)$$

где $Z\varepsilon$ — заряд ядра, а r — расстояние от него.

Потенциальная энергия атома слагается из взаимной потенциальной энергии электронов и из энергии их по отношению к ядру. Вычитая потенциал последнего $\frac{Z\varepsilon}{r}$ из φ и обозначая разность их (т. е. потенциал, создаваемый самими электронами) через φ', мы можем следовательно положить:

$$U = -\frac{1}{2}\,\varepsilon \int \varphi' n dV + Z\varepsilon \varphi'_0,$$

где φ'_0 — значение φ' в центре атома (т. е. при $r = 0$). Интеграл в правой части этой формулы можно переписать в виде:

$$-\frac{1}{2}\,\varepsilon\int\left(\varphi - \frac{Z\varepsilon}{r}\right) n dV = -\frac{1}{2}\,\varepsilon\int \varphi\, n dV + \frac{1}{2}\,\varepsilon\int \frac{Z\varepsilon}{r} n dV.$$

Замечая, что интеграл $\int \frac{Z\varepsilon^2}{r} n d V$, взятый с обратным знаком, представляет собой потенциальную энергию ядра по отношению к электронам, т. е., следовательно, равен $Ze\varphi'_0$, мы можем переписать предыдущее выражение для потенциальной энергии в виде

$$U = -\frac{1}{2}\varepsilon \int \varphi \, n d V + \frac{1}{2} Z \varepsilon \varphi'_0. \tag{9}$$

Прибавляя кинетическую энергию электронов

$$K = \int \overline{W} n d V = \frac{3}{5} \int W_0 n dV$$

и выражая W_0 и n через $\varepsilon\varphi = f$ по формулам (7) и (7b) получаем следующее выражение для полной энергии атома

$$E = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{10}\int f n d V + Z f_0'\right] =$$

$$= \frac{1}{2}\left[\frac{4\pi (rm)^{3/2}}{15\, h^3}\int f^{5/2} dV + Z f_0'\right], \tag{9a}$$

где

$$Z f_0' = Z \varepsilon \varphi_0' = -Z\varepsilon^2 \int \frac{n}{r}\, dV.$$

Метод Томаса—Ферми может быть распространен на многоядерные системы, т. е. молекулы и кристаллы.

В последнем случае первое из условий (8a) должно выполняться в каждом узле решетки (при соответствующем значении Z), тогда как второе заменяется условием периодичности для $f = \varepsilon\varphi$ при переходе от одной ячейки к другой. Энергия кристалла, отнесенная к одной ячейке, выражается при этом (в том случае, если ячейка содержит 1 атом) той же самой формулой (9a) как и энергия одного атома, причем, конечно, интегрирование должно быть распространено по объему одной ячейки.

Изложенный способ расчета энергии кристалла (применимый как к металлам, так и к неметаллам) имеет то

преимущество над всеми другими, что он не требует введения никаких эмпирических констант. Основной его недостаток заключается в принципиально ограниченной степени точности. Метод Томаса—Ферми дает хорошие результаты лишь при большой концентрации электронов, которая имеет место во внутренних частях атома, а не на периферии, между тем как для взаимодействия атомов существенную роль играют именно периферические области, соответствующие валентным электронам. Второй недостаток уже чисто практического характера связан с крайней трудностью интегрирования уравнения (8), в виду его нелинейности. Эта задача до сих пор была решена лишь для отдельного атома, где она упрощается, благодаря сферической симметрии.

Попытка ее решения для кристаллов, сделанная мной в 1930 г., совместно с Ансельмом и Гринбергом, осталась безрезультатной. В 1932 г. Ленц (Lenz) [6] и Янсен (Jensen) [7] взялись за ту же задачу несколько другим образом, а именно комбинируя идею метода Томаса — Ферми с вариационным методом.

Вблизи центра атома потенциал φ можно считать функцией одного лишь расстояния от центра r, и, следовательно, переписать уравнение (8) в виде

$$\frac{1}{r}\frac{d^2(rf)}{dr^2} = \gamma f^{3/2}$$

или

$$\frac{d^2(rf)}{dr^2} = \frac{\gamma}{\sqrt{r}}(fr)^{3/2}.$$

Так как при $r \to 0$ произведение fr стремится к постоянному конечному пределу $Z\varepsilon^2$, то отсюда следует, что вблизи центра плотность электрического заряда или, что то же самое, концентрацию электронов $\frac{1}{r}\frac{d^2(rf)}{dr^2}$ можно считать пропорциональной $\frac{1}{r^{3/2}}$. С другой стороны, при

больших значениях r эту плотность согласно уравнению Шредингера (и в противоположность уравнению Томаса—Ферми, которое, как уже упоминалось выше, к периферическим частям атома строго говоря неприменимо) можно представить экспоненциальной функцией вида e^{-ar}.

Из соображений математического удобства Янсен заменяет ее функцией $e^{-\sqrt{r/\lambda}}$ и ищет более точное решение задачи в виде

$$n \sim \frac{1}{r}\frac{d^2(fr)}{dr^2} \sim \frac{e^{-x}}{x^{3/2}}\left(\sum_{\nu=0}^{n} c_\nu x^\nu\right)^3,$$

где $x = \sqrt{\frac{r}{\lambda}}$. Параметр λ и коэффициенты c_ν определяются из условия минимума полной энергии кристалла при данном расположении атомов. Таким образом деформация электронных оболочек, обусловленная взаимодействием соседних атомов, в расчете Янсена принимается во внимание лишь весьма схематическим образом, а, именно, путем надлежащего изменения параметров λ и c. Существенная особенность метода Томаса—Ферми, заключающаяся в определении кинетической энергии электронов через их концентрацию, сохраняется однако и в методе Янсена. В применении к кристаллу RbBr. этот метод приводит к зависимости энергии от постоянной решетки указанного на рис. 1 вида, причем минимум E получается при $\delta = 3{,}8$ Å, тогда как экспериментальное значение δ равно 3,42 Å. Резкий подъем кривой $E(\delta)$ при уменьшении δ за пределы минимума соответствует быстрому возрастанию давления электронного газа при увеличении концентрации электронов, которое вызывается сближением ядер, а также быстрым возрастанием взаимного отталкивания последних.

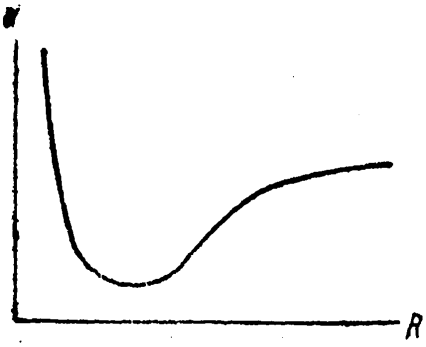


Рис. 1.

Общее представление о распределении электронов в кристалле, при учете того обстоятельства, что это распределение должно обладать той же симметрией, как и строение кристалла, можно составить себе путем рассмотрения „линеаризированного" уравнения Томаса—Ферми:

$$\nabla^2 f = \varkappa^2 f. \tag{10}$$

Эта задача была рассмотрена Lennard-Jones'ом для двухмерной модели электронного газа. [8] В этом случае максимальная кинетическая энергия (а, следовательно, и электрический потенциал) пропорциональна первой степени концентрации (а не в степени $^3/_2$ как в объемном случае), что приводит к уравнению (10) вместо (8). Это уравнение имеет такой же самый вид, как и известное уравнение Дебаевской теории электролитов (при мнимом $\varkappa$ оно сводилось бы к волновому уравнению). Я думаю, что его можно было бы использовать для приближенного решения рассматриваемой нами задачи при надлежащем определении параметра $\varkappa^2$ из того же условия минимума энергии, как и у Янсена.

§ 4. Релятивистское уточнение метода Томаса—Ферми и применение его к объяснению сверхплотного состояния материи в некоторых звездах *). Когда скорости электронов близки к скорости света (что имеет место в тяжелых атомах, а также, по всей вероятности в недрах звезд), метод Томаса—Ферми нуждается в видоизменении, соответствующем механике теории относительности.

Число электронов в единице объема, импульс (количество движения) которых заключен в интервале между g и $g+dg$, выражается в этом случае по прежнему формулой:

$$dn = \frac{8\pi}{h^3} g^2\, dg, \tag{11}$$

*) Излагаемая ниже теория была развита мной в 1928 г. [9]

если $g<g_0$ и 0 если $g>g_0$. Таким образом максимальное значение g_0 связано с полным числом электронов в единице объема n формулой:

$$n=\frac{8\pi}{3h^3}\,g_0^3, \tag{11a}$$

как и в нерелятивистском случае.

Остается в силе также и условие $W_0=e\varphi=f$, фиксирующее максимальное значение кинетической энергии. Принимая однако во внимание то обстоятельство, что кинетическая энергия связана с количеством движения

$$W=m_0c^2\left(\sqrt{1+g^2/m_0^2c^2}-1\right),$$

мы получим следующее соотношение между n и f:

$$n=\frac{8\pi}{h^3}\,m_0^3\,c^3\left(\frac{2f}{m_0c^2}+\frac{f^2}{m_0^2c^4}\right)^{3/2}; \tag{12}$$

в предельном случае $c=\infty$; оно сводится к (7b) .

Далее, для среднего значения кинетической энергии одного электрона $\overline{W}$ вместо формулы $\frac{3}{5}W_0=\frac{3}{5}f$ получается выражение

$$\overline{W}=\frac{1}{n}\int W\,dn=m_0c^2\left[-1+\frac{3}{x^3}\int_0^x x^2\sqrt{1+x^2}dx\right],$$

т. е.

$$\overline{W}=-m_0c^2+\frac{3}{8}m_0c^2\frac{1}{x_0^3}\left[x_0\sqrt{1+x_0^2}\,(1+2x_0^2)-\right.$$
$$\left.-lg\,(x_0+\sqrt{1+x_0^2})\right], \tag{12a}$$

где $x_0=\frac{g}{m_0c}$. Величину x_0 можно выразить через f с помощью соотношения:

$$m_0c^2\left(\sqrt{1+x_0^2}-1\right)=f,$$

т. е.

$$\sqrt{1+x_0^2}=1+\frac{f}{m_0c^2}.$$

Мы ограничимся рассмотрением предельного случая $x_0 \gg 1$, когда максимальная кинетическая энергия электронов весьма велика в сравнении с „энергией покоя“ $m_0 c^2$. При этом формула (11a) сводится практически к виду:

$$\overline{W} = \frac{3}{4} m_0 c^2 x_0 = \frac{3}{4} c g_0. \qquad (12b)$$

Согласно (11a) g_0 пропорционально $n^{1/3}$, т. е. обратно пропорционально среднему расстоянию между соседними атомами, если число электронов того же порядка, как и число атомов. Отсюда следует, что в случае релятивистского электронного газа, т. е. электронного газа с очень большой кинетической энергией, последняя зависит от среднего расстояния между атомами (т.е. от плотности тела) таким же образом, как и потенциальная энергия $U = -\frac{\alpha\varepsilon^2}{R}$ электрических сил, которую можно переписать в виде

$$U = -\frac{\alpha'\varepsilon^2}{h} g_0,$$

где α' — численный коэфициент порядка 1.

Так как ε^2 примерно в 1 000 раз меньше, чем произведение hc *) то отсюда следует, что при указанных условиях потенциальной энергией можно пренебречь, по сравнению с кинетической.

Таким образом, полная энергия релятивистского электронного газа, который образуется при достаточно большом сжатии вещества (в виду большой концентрации электронов), неуклонно возрастает при дальнейшем увеличении сжатия — совершенно так же, как возрастала бы потенциальная энергия электрических сил отталкивания, если бы положительные ионы отсутствовали вовсе, а заряд электронов был увеличен в несколько десятков раз.

*) Заметим, что оба выражения имеют одинаковую размерность

Присутствие положительных ионов — или вернее ядер (так как при очень больших плотностях электроны должны утратить связь с индивидуальными ядрами) должно сказываться следовательно лишь в увеличении отталкивательных сил. При очень больших концентрациях ядра можно также трактовать как вырожденный газ, подчиняющийся статистике Ферми в том случае, если ядра состоят из нечетного числа элементарных частиц, и статистике Бозе — в противоположном случае. Теми силами, которые могут противостоять этим кинетическим силам в очень больших скоплениях материи, образующих звезды, являются силы тяготения.

Рассматривая звезду как однородный шар радиуса R и массы M, мы можем представить ее гравитационную энергию в виде $-\frac{5}{3}\frac{kM^2}{R}$, что соответствует энергии

$$U_g = -\frac{5}{3}\frac{kMm'}{R} \tag{13}$$

на 1 атом. Здесь $k = 6{,}68 \cdot 10^{-8}$ — гравитационная постоянная, а m' — масса одного атома, которую можно практически отождествить с массой ядра. Обозначая число атомов (ядер) в единице объема через n', имеем

$$\frac{4\pi}{3} n' m' R^3 = M, \text{ т. е. } R = \left(\frac{3}{4\pi}\frac{M}{m}\right)^{1/3} n'^{-1/3}$$

и следовательно

$$U_g = -\frac{5}{3}\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} k m'^{4/3} M^{2/3} n'^{1/3}. \tag{13a}$$

Если число электронов, приходящихся на 1 атом, равно Z, то $n' = \frac{n}{Z}$.

Потенциальная энергия гравитационных сил зависит следовательно от концентрации атомов или электронов таким же образом, как кинетическая энергия релятивистского электронного газа.

Заменяя в формуле (12b) g_0 через

$$h\left(\frac{3}{8\pi}n\right)^{1/3}=\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3}hz^{1/3}n'^{1/3}$$

и умножая на Z, мы получаем для средней кинетической энергии электронов, расчитанной на 1 атом, выражение:

$$\overline{W_a}=\frac{3}{4}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3}h\,Z^{4/3}\,n'^{1/3}. \tag{13b}$$

Сумма этой энергии и гравитационной энергии (13a) может быть представлена в виде

$$\overline{W_a}+U_g=-\gamma\,n'^{1/3}, \tag{14}$$

где

$$\gamma=\frac{5}{3}\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3}km'^{4/3}\,M^{2/3}-\frac{3}{4}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3}h\,Z^{4/3}. \tag{14a}$$

Если этот коэффициент имеет положительное значение, то силы, стягивающие звезду, должны преобладать над отталкивательными силами, поскольку последние сводятся к давлению электронного газа, так что в отсутствии иных сил звезда должна стремиться к неограниченному сжатию — или вернее сжатию, ограниченному лишь размерами положительных ядер. Заметим, что масса m' приблизительно пропорциональна Z, причем $m'=2m_{\text{Н}}Z$, где $m_{\text{Н}}=1{,}66\cdot10^{-24}$ — масса атома водорода. Пользуясь этой формулой, легко видеть, что $\gamma>0$ при условии $M>M_1$, где M_1 несколько больше массы солнца ($2\cdot10^{31}$ *г*). Этот результат находится несомненно в тесной связи с тем обстоятельством, что массы различных звезд не очень сильно отличаются друг от друга, отклоняясь от массы солнца в ту и другую сторону не более, чем в 10 раз.

Если положительные ядра подчиняются статистике Ферми и если скорости их еще далеки от скорости света,

то для средней кинетической энергии их можно воспользоваться формулой

$$\overline{W'} = \frac{3}{10}\frac{h}{m'}\left(\frac{3n'}{8\pi}\right)^{2/3}.$$

Прибавляя это выражение к (14) и отыскивая минимум полной энергии $\overline{W'} + \overline{W_a} + U_g$, мы получаем при $\gamma \cong c\,Z^{1/3} = 10^{10}\,Z^{1/3}$ (что соответствует $M = 2M_1$) $\varrho = m'n' = Z^3 \cdot 10^{16}$, т. е. плотность примерно того же порядка величины, как и та, которую можно приписать положительным ядрам. Заметим, что максимальная скорость ядер, определяемая по формуле $m'v' = g'_0 = \frac{5}{3}m'\gamma$, в этом случае уже очень близка к скорости света.

Если считать, что скорость электронов в звезде еще далека от скорости света, т. е. воспользоваться обычной нерелятивистской теорией электронного газа, присоединив лишь к электрической энергии энергию гравитационных сил, то для энергии звезды, отнесенной к одному атому в предположении полной ионизации, получается выражение

$$E = \frac{3}{10}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3}\frac{h^2}{m}\,Z^{5/3}n'^{2/3} - \gamma' n'^{1/3}, \qquad (15)$$

где

$$\gamma' = \frac{5}{3}\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} k m'^{4/3} M^{2/3} + \alpha\varepsilon^2 Z^{1/3}. \qquad (15a)$$

Полагая здесь $\alpha = 1$, $\varepsilon = 4{,}8 \cdot 10^{-10}$, $m' = 2 \cdot Z \cdot 1{,}7 \cdot 10^{-24}$ получаем

$$\gamma' = \left[2 \cdot 10^{-10}\left(\frac{M}{M_1}\right)^{2/3} + 4 \cdot 10^7\right] Z^{4/3}.$$

Отсюда видно, что в случае звезд, масса которых не очень мала в сравнении с массой солнца, электрическими силами можно пренебречь по сравнению с силами гравитационными.

Следует отметить однако, что при $M \cong M_1$, предыдущие формулы утрачивают смысл, так как из условия равновесия $\frac{dE}{dn'} = 0$ вытекает в этом случае, что $v_0 \cong Z^{1/3} \times \times 3 \cdot 10^{10} > c$. Для плотности $\varrho = m'n'$ получается при этом значение $2 \cdot 10,^6$ т. е. довольно близкое к тем, которые были получены в последнее время (из величины Эйнштейновского смещения спектральных линий) для спутника Сириуса и некоторых других звезд.

Напомним в заключение, что предыдущие расчеты основаны на упрощающем предположении об однородности звезды и о равенстве нулю ее температуры. В действительности плотность ее должна возрастать по мере приближения к центру. Таким образом легко себе представить, что во внутренних частях звезды мы имеем дело с релятивистским электронным газом, а в периферических— с нерелятивистским. Далее, внутренние части звезд имеют несомненно весьма высокую температуру, что должно увеличить давление электронного газа, обусловливая вдобавок лучистое давление (которое при высоких температурах может быть гораздо больше, чем давление гидростатическое).

§ 5. Трактовка междуатомных сил в волновой механике. Взаимодействие двух атомов в волновой механике определяется следующим образом.

Положение атомов характеризуется положением их центров или ядер (a, b), которые считаются неподвижными.

Положение электронов не задается, но определяется волновая функция от координат всех электронов $\Psi(x_1, x_2, \ldots x_N)$ (x_k — совокупность координат k-го электрона), смысл которой заключается в том, что квадрат ее (или ее модуля, если она представляет собою комплексную величину), умноженный на элемент объема конфигурационного пространства $dV = dv_1\, dv_2 \ldots dv_N$, равен вероятности соответствующей конфигурации электронов.

Обозначая оператор энергии всей системы (без учета кинетической энергии ядер) через H, мы можем, зная функцию Ψ, определить энергию взаимодействия обоих атомов, как вероятное или среднее значение H:

$$\overline{H} = \int \Psi^* H \Psi \, dV. \tag{16}$$

Это среднее значение является функцией одного лишь расстояния между обоими ядрами R; производная его по R с обратным знаком равна силе взаимодействия между ними.

Точный вид функции Ψ определяется из волнового уравнения Шредингера

$$H\Psi = W\Psi, \tag{16а}$$

где W — соответствующее „характеристическое“ значение энергии. При подстановке решения этого уравнения в (16) мы получаем $\overline{H} = W$. Легко показать, что уравнение (16 а) эквивалентно вариационному уравнению $\delta\overline{H} = 0$ при условии $\int |\Psi|^2 dV = 1$.

Это вариационное уравнение очень удобно для отыскания приближенного вида функции Ψ. Так напр., во многих случаях можно аппроксимировать функцию Ψ, исходя из решения некоторой простой задачи, путем введения в Ψ ряда параметров $a, b, \ldots$, которые определяются из уравнений $\frac{\partial\overline{H}}{\partial a} = 0$, $\frac{\partial\overline{H}}{\partial b} = 0, \ldots$ и т. д. Соответствующее значение $\overline{H}(a, b \ldots R)$ и представляет собой искомое приближенное значение $W(R)$.

Простейшее приближенное определение функции Ψ для двух атомов A и B получается путем перемножения соответствующих функций $\psi_A(x_1, \ldots x_{NA})$, $\psi_B(x_{NA+1}, \ldots x_N)$ для каждого из них в отдельности. Это умножение соответствует представлению о том, что движение электронов в каждом атоме остается таким же как если бы

между обоими атомами никакого взаимодействия не было. Полагая $H = H_A + H_B + H_{AB}$, где H_A и H_B операторы энергии для каждого из атомов, взятого в отдельности, а H_{AB} — оператор энергии их взаимодействия (т. е. сумма взаимных потенциальных энергий между ядрами обоих атомов, между их электронами и между ядром одного атома и электронами другого), получаем:

$$H\psi = (H_A\psi_A)\,\psi_B + (H_B\psi_B)\,\psi_A + H_{AB}\,\psi_A\psi_B = W_A\,\psi_A\psi_B + \\ + W_B\psi_A\psi_B + H_{AB}\,\psi_A\psi_B,$$

где W_A и W_B — численные значения энергии соответствующих атомов при отсутствии взаимодействия.

Отсюда следует:

$$\overline{H} = W_A + W_B + \overline{H}_{AB},$$

где $\overline{H}_{AB} = \int\int H_{AB}(\psi_A)^2(\psi_B)^2\,dV_A\,dV_B$ — среднее значение энергии взаимодействия. Последнее зависит от расстояния между ядрами R, тогда как W_A и W_B играют роль аддитивных постоянных.

В простейшем случае двух водородных атомов, находящихся в нормальном состоянии, значение $\overline{H}_{AB}$, определяемое предыдущей формулой, совпадает с тем, которое получается по закону Кулона, если заряды обоих электронов размазать вокруг соответствующих ядер с объемной плотностью $\varrho = -\varepsilon(\psi)^2 = -\frac{\varepsilon}{\pi a^3}e^{-\frac{2r}{a}}$, где a — Боровский радиус водородной орбиты, а r — расстояние электрона от ядра. Аналогичный результат получается в том случае, если атом A представляет собой голое ядро, напр. протон, а атом B — отрицательный ион, например протон с двумя электронами. В последнем случае взаимодействие атомов сводится к Кулоновскому отталкиванию между обоими ядрами (протонами) $\frac{\varepsilon^2}{R^2}$ и к притяжению одного из них („голого“)

той частью отрицательной оболочки другого, которая заключена внутри шара с радиусом R. При больших значениях R отрицательный заряд, заключенный в этом шаре больше ε, так что притяжение преобладает над отталкиванием, тогда как при малых расстояниях, наоборот, отталкивание обоих ядер преобладает над притяжением, обусловленным промежуточным слоем отрицательного электричества. Для некоторого значения $R = R_0$ обе силы взаимно уравновешиваются, и мы таким образом получаем устойчивую гетерполярную молекулу H^+H^-. Заметим, что величина $\overline{H}_{AB} = U(R)$, которую можно трактовать как потенциальную энергию рассматриваемой молекулы, выражается формулой

$$U = -\frac{\varepsilon^2}{R} + \frac{2\varepsilon^2}{R} e^{-\frac{2r}{a}}\left(\frac{R}{a} + 1\right). \qquad (17)$$

Значение $R = R_0$ соответствует минимуму ее, как функции R *).

На самом деле, конечно, два атома водорода образуют не гетеропомерную, а гомополярную молекулу. Предыдущие результаты иллюстрируют однако соотношения, которые мы встречаем в случае реальных гетерополярных молекул, напр. молекулы $\overset{+}{Na}\overset{-}{Cl}$. Наиболее характерным является присутствие показательного множителя во втором члене формулы (17), соответствующем силам отталкивания. В прежней Борновской теории ионных (гетерополярных) кристаллов силы отталкивания характеризовались не показательным, а степенным членом вида $\frac{b}{R^n}$, так что взаимная энергия двух (одновалентных) ионов противоположного знака выражалась формулой

$$U = -\frac{\varepsilon^2}{R} + \frac{b}{R^n}. \qquad (17a)$$

*) Впервые расчеты этого рода были произведены Унсольдом. См. Zs. f. Phys. 43, 563, 1927; см. также Brück, Zs. f. Phys 51, 707, 1928.

Для согласования этой формулы с опытными данными в случае кристаллов *NaCl* и ему подобных веществ показатель n полагался равным 9.

В теории металлов, развитой в § 2, мы пришли, исходя из метода Томаса—Ферми к аналогичной формуле с $n=2$, причем выражение $\frac{b}{R^n}$ было получено нами не как потенциальная энергия, а как энергия кинетическая.

Формула (17) или, вернее, общая формула того же вида:

$$U=-\frac{\varepsilon^2}{R}+\frac{2\varepsilon^2}{R}e^{-\frac{2R}{a}}f\left(\frac{R}{a}\right), \qquad (17\,b)$$

где $f\left(\frac{R}{a}\right)$ — некоторый полином, повидимому лучше согласуется с опытными данными относительно ионных кристаллов, нежели формула (17a). Она между прочим обладает тем преимуществом, что позволяет интерпретировать эмпирический закон аддитивности атомных (или ионных) радиусов, найденный Брэггом. [10]

Возвращаясь к двум атомам водорода, мы рассмотрим теперь тот тип взаимодействия, который характеризует „гомополярную“ химическую связь между ними в водородной молекуле. В этом случае прикрепление каждого электрона к определенному ядру утрачивает смысл; для приближенной характеристики движения обоих электронов в стационарном состоянии образуемой ими системы можно воспользоваться функциями вида

$$\Psi=c_1\psi(r_{a1})\,\psi(r_{b2})+c_2\psi(r_{a2})\,\psi(r_{b1}),$$

где r_{a1}, представляет собой расстояние 1-го электрона от ядра атома a, а остальные величины r_{b1}, a_{a2}, r_{b2} имеют аналогичный смысл.

Коэффициенты c_1 и c_2 в этих функциях могут быть определены из вариационного уравнения $\delta\overline{H}=0$ в связи с условием нормировки

$$\int\Psi^2\,dV=1.$$

При этом мы получаем две возможности $c_1 = c_2 = c_+$ (симметрическое решение) и $c_1 = -c_2 = c_-$ (антисимметрическое решение), которым соответствуют энергии $H_{AB} = U$ вида:

$$U_\pm = \frac{W' \pm S}{1 \pm I}, \tag{18}$$

где W'—функции того же типа, как и (17), а I—мера неортогональности функций $\psi(r_{a1})$ и $\psi(r_{b1})$ (т. е. интеграл $\int \psi(r_{a1})\,\psi(r_{b1})\,dV_1$).

Мы не будем подробно разбирать этот результат, найденный еще в 1928 г. Гейтлером и Лондоном. Напомним лишь, что в случае симметрического решения получается зависимость U_+ от R того же типа, как и в случае связи гетерополярного типа, с минимумом при определенном значении $R = R_0$, которое соответствует нормальным размерам молекулы H_2. Morse показал, что функция $U_+(R)$ может быть аппроксимирована с большой степенью точности выражением вида

$$U_+(R) = -2De^{-aR} + De^{-2aR}, \tag{18a}$$

где коэффициент D имеет смысл энергии диссоциации, а a—величина обратного значения нормального расстояния между обоими атомами (R_0). (Это выражение изображается графически кривой того же типа, как и в случае рис. 1). Здесь, следовательно, силы притяжения так же, как и силы отталкивания, характеризуются показательными функциями расстояния R, вытекающими из показательной зависимости электрической плотности от расстояния в периферической зоне каждого отдельного атома.

Предыдущая теория гомополярной химической связи до сих пор еще не применялась к теории кристаллов типа алмаза, где связь между атомами имеет именно такой гомополярный характер. Что касается гетерополярных кристаллов, то первоначально Unsöld, а затем Brück, в последнее же время Born и Mayer [10] успешно применяли

формулы типа (17b) к вычислению механических и тепловых констант (коэффициенты упругости, теплота сублимации), характеризующих эти кристаллы.

Значительное усовершенствование теории получается при учете поляризационных или Ван-дер-Ваальсовых сил, квантово-механическое истолкование которых было дано в последнее время Лондоном.

§ 6. Поляризационные (Ван-дер-Ваальсовы) силы. Электрический потенциал нейтрального атома, на расстоянии значительном по сравнению с его размерами, может быть представлен в виде ряда расположенного по отрицательным степеням расстояния и начинающегося с члена вида $\varphi = \frac{p\cos\theta}{r^2}$, где p—результирующий электрический момент атома, а θ—угол между направлением этого момента и направлением отрезка r.

Если вблизи данного атома находится другой, то под влиянием первого атома он поляризуется, т. е. приобретает дополнительный электрический момент Δp. В случае постоянного электрического поля E этот момент можно считать пропорциональным E и одинаково с ним направленным. Обозначая коэффициент поляризации через α, мы можем положить в этом случае $\Delta p = \alpha E$. Этому индуцированному моменту соответствует потенциальная энергия $-\frac{1}{2}\Delta p \cdot E = -\frac{1}{2}\alpha E^2 = -\frac{c}{2}\frac{\alpha p^2}{r^6}$, где c—коэффициент пропорциональности, зависящий от угла θ и по порядку величины равный 1. Если оба атома совершенно одинаковы, то первый поляризуется вторым таким же образом как второй поляризуется первым. В результате для энергии взаимной поляризации получается выражение

$$U = -c\frac{\alpha p^2}{r^6}. \qquad (19)$$

Дипольный момент атомов (так же, как и большинства молекул) равен в среднем нулю (если принять во внима-

ние не только его величину, но и направление). Однако среднее значение его квадрата представляет собой, существенно положительную величину. Отсюда следует, что согласно (19), благодаря взаимной поляризации, атомы должны взаимно притягиваться с силой обратно пропорциональной седьмой степени расстояния.

Этот результат нуждается, однако в пересмотре, в виду того обстоятельства, что поле E создаваемое атомом не постоянно, но, наоборот, быстро меняется как по величине, так и по направлению (вследствие движения электронов), будучи в среднем равно нулю. При таких условиях индуцированный момент нельзя, вообще говоря считать пропорциональным полю и одинаково с ним направленным в каждый данный момент времени.

Однако, Лондон показал, пользуясь теорией возмущений волновой механики, что это обстоятельство не имеет существенного значения, по крайней мере в том случае, если оба атома находятся в нормальном состоянии. При этом среднее значение квадрата электрического момента в формуле (19) оказывается величиной, прямо пропорциональной коэффициенту поляризации α и приблизительно равной произведению последнего на энергию ионизации атома $V_0 = h\nu_0$ (где ν_0 — соответствующая граничная частота.[11] Таким образом классическая формула (19) может быть заменена следующей квантовой формулой:

$$U \cong -V_0 \frac{\alpha^2}{r^6}. \qquad (19a)$$

Эта формула дает в применении к благородным элементам в твердом и жидком состоянии значения энергии испарения весьма близкие к экспериментальным, в особенности, если дополнить U членом вида $be^{-\beta r}$ для учета сил отталкивания. Впрочем, последние играют существенную роль лишь при определении размеров и сжимаемости тела; энергия испарения получается с достаточной

степенью точности, если подставить в (19а) вместо r экспериментальное значение расстояния между соседними атомами, умножить результат на половину числа соседей и на общее число атомов тела.

Мы приводим ниже таблицу теоретических значений постоянной Ван-дер-Ваальса a, вычисленной Лондоном с помощью формулы (19а) для одноатомных и некоторых двухатомных веществ, сопоставляя их с экспериментальными значениями, полученными из данных, относящихся к критическому состоянию. При этом расстояние R_0 вычислено из экспериментального значения постоянной b Ван-дер-Ваальса, равной $10{,}25\ \frac{T_k}{p_k}$, где T_k и p_k — критическая температура и критическое давление.

Вещество	He	Ne	A	Kr	H_2	N_2	O_2	Cl_2
$a \cdot 10^{-4}$ (теор.)	3,9—4,6	16,8—21,7	107—143	172—229	32—46	86—145	70—119	600
$a \cdot 10^{-4}$ (эксп.)	3,5	21	135	—	24	134	136	534

Как уже упоминалось выше, поляризационные силы играют некоторую, хотя и второстепенную роль, в случае ионных кристаллов. В частности согласно Борну и Майеру именно этими силами объясняется тот факт, что некоторые галоидные соединения цезия имеют кристаллическое строение, отличное от строения других щелочно галоидных соединений и характеризующееся координационным числом 8 вместо 6. Это обстоятельство объясняется большой поляризуемостью иона цезия, обеспечивающее понижение энергии при увеличении числа соседей, несмотря на увеличение энергии сил отталкивания (характеризуемой показательной функцией $e^{-\beta r}$).

Эта поляризационная теория сил сцепления может быть успешно применена к более сложным телам, моле-

кулы которых состоят из двух или более атомов, поскольку связь между молекулами слабее нежели связь между атомами в отдельных молекулах. Сюда относится большинство неионных кристаллов; благодаря той особенности гомополярных химических связей, которая характеризуется термином „насыщение", взаимодействие между атомами соседних молекул ограничивается практически лишь поляризационными силами, тогда как силы первичной валентности (обусловленные слиянием электронных „протоплазм", принадлежащих двум разным атомам) действуют лишь внутри каждой молекулы.

Следует отметить, что взаимодействие между молекулами во всех случаях приводит к некоторому расслаблению связи между атомами внутри каждой молекулы и увеличению расстояния между ними. Это обстоятельство проявляется в уменьшении частоты колебаний атомов, при переходе данного вещества из газообразного состояния в жидкое или твердое. Заметим, что это расслабляющее влияние сказывается уже при адсорбции молекул на какой-либо поверхности, проявляясь в ее каталитическом действии. Последнее обусловлено уменьшением энергии активации, а также обычно и энергии диссоциации. В особенно резкой форме рассматриваемый эффект сказывается в случае ионных молекул, проявляясь в их электролитической диссоциации при растворении в воде или же в распаде на отдельные ионы в твердом состоянии (как это имеет место, напр. в кристалле $NaCl$; заметим, что расстояние между ионами Na и Cl в подобном кристалле больше, а частота колебаний этих ионов меньше, чем в изолированной молекуле).

Если бы мы могли достаточно увеличить плотность твердого тела, т. е. подвергнуть его достаточно высокому давлению (в сотни тысяч или миллионы атмосфер), то мы вызвали бы распад его молекул на отдельные атомы. При дальнейшем сжатии той же судьбе подверглись бы и

атомы, которые в конце концов распались бы на ядра и электроны (как это несомненно и имеет место в недрах звезд). Мы видим таким образом, что высокое давление должно оказывать на материю диссоциирующее влияние, до некоторой степени аналогичное влиянию температуры, разрушая индивидуальности более высокого порядка путем уничтожения их обособленности и, так сказать, коллективизируя их элементы.

Отсюда следует, в частности, что при достаточно высоких давлениях всякий диэлектрик должен превратиться в металл, т. е. приобрести характерную для металлов, независящую от температуры электронную проводимость [12].

§ 7. Лэнгмюировская теория молекулярных сил. В случае отдельных атомов силы притяжения можно считать исходящими из одной точки или приложенными к одной точке, которою является центр соответствующего атома, а силы отталкивания описывать, рассматривая атомы как несжимаемые или почти несжимаемые шарики определенного радиуса. Это схематическое представление о твердых шариках с притягивающимися центрами, может до некоторой степени применяться и к несложным (напр. двухатомным) молекулам.

Изложенное представление, однако, утрачивает всякий смысл в случае сложных молекул, состоящих из большого числа атомов. Подобные молекулы следует трактовать скорее как миниатюрные твердые тела определенной формы. Строение образуемого ими твердого тела определяется при этом из того условия, чтобы они занимали возможно меньше места, т. е., чтобы промежутки между ними были возможно меньше (тем же принципом определяется до некоторой степени и строение ионных кристаллов: согласно Брэггу, ионы должны располагаться таким образом, чтобы поверхности изображающих их шариков соприкасались друг с другом).

Таким образом силы отталкивания в сложном теле схематизируются непроницаемой поверхностью соприкасающихся молекул. Что же касается сил притяжения, то они, согласно Лэнгмюиру, должны трактоваться в этом случае, не как центральные, но как поверхностные, т. е. как локализованные вдоль поверхности соприкосновения соседних молекул. Точнее, энергию сил сцепления следует трактовать как поверхностную энергию соприкасающихся молекул. Эта схема была предложена Лэнгмюиром и применена им к расчету энергии испарения и смешения различных жидкостей. [13]

Обозначим общую поверхность молекулы через S, а доли этой поверхности, связанные с атомами или радикалами определенного типа, т. е. характеризующиеся определенными поверхностными энергиями $\alpha_1\ \alpha_2, \ldots \alpha_n$ через p_1, $p_2, \ldots p_k$. Обозначим далее поверхностную энергию (отнесенную к единице площади), которая соответствует соприкосновению k-й и l-й доли через α_{kl} ($\alpha_{kk} = \alpha_{ll} = 0$). Энергию одной молекулы по отношению к окружающим ее молекулам можно представить в виде

$$U = S \sum_{kl} \alpha_{kl}\, p_{kl}, \tag{20}$$

где p_{kl} представляет собой часть k-й доли поверхности данной молекулы, соприкасающуюся с l-й долей одной из ее соседок. Если считать все взаимные расположения молекул равновероятными (что, конечно, не соответствует действительности), то можно положить $p_{kl} = p_k \cdot p_l$ и следовательно

$$U = S \sum_{kl} \alpha_{kl} p_k p_l. \tag{20a}$$

Эта формула дает прекрасные результаты в применении к целому ряду органических молекул. Для согласования ее с опытным данными, поверхностным энергиям различных

радикалов оказывается необходимым приписать следующие значения:

$\alpha_k = 32{,}7$ *эрг/см.*^{2} для групп CH_3
$\alpha_k = 38{,}2$ „ „ „ CH_2
$\alpha_x = 190$ „ „ „ OH
$\alpha_{kx} = 34$ „ для энергии соприкосновения OH с углеводородными группами.

Взаимная ориентация молекул, поскольку она выражается в преимущественном соприкосновении их вдоль поверхностей, которым соответствует наименьшая энергия, может быть учтена введением Больцманова множителя $e^{-\frac{\alpha_{kl} S p_k p_l}{kT}}$ в выражение для вероятности соприкосновения (k, l). Для вычисления U мы можем воспользоваться формулой (20), положив в ней

$$p_{kl} = \frac{p_k p_l e^{-\frac{\alpha_{kl} S p_k p_l}{kT}}}{\sum_{k,l} e^{-\frac{\alpha_{kl} S p_k p_l}{kT}}} . \qquad (20b)$$

„Поверхностная" теория сил сцепления в вышеизложенной схематической форме, данной Лэнгмюиром, не может применяться к твердым телам, где молекулы расположены более или менее правильным образом, соответствующим максимальной экономии пространства. В этом случае формулой Больцмана нужно пользоваться для определения степени дезориентации, молекул, т. е. отклонения величин p_{kl} от идеальных значений, соответствующих абсолютному нулю температуры. Весьма вероятно, что и в случае жидкостей, при температурах достаточно далеких от критической, молекулы расположены более или менее упорядоченным образом, гораздо более близким к тому, который характеризует твердые тела, нежели к тому, который характеризует газы.

II. ОРИЕНТАЦИЯ И ВРАЩЕНИЕ МОЛЕКУЛ В ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ ТЕЛАХ.

§ 1. Строение жидкостей. До недавнего времени жидкое состояние было принято сближать не с твердым, а с газообразным, несмотря на то обстоятельство, что жидкости во многих отношениях гораздо более сходны с первыми, чем с последними. Однако, этим чертам сходства придавалось меньшее значение, нежели тому обстоятельству, что жидкое состояние связано с газообразным непрерывным рядом переходов. Теория Ван-дер-Ваальса, давшая количественное выражение для этой непрерывности в связи с понятием о критической точке, заставила забыть о связи жидкого состояния с твердым. Твердое кристаллическое состояние, характеризующееся правильным расположанием атомов и молекул, не может, согласно обычным представлениям, непрерывным образом перейти в жидкое состояние; этот переход осуществляется скачкообразно при определенной зависящей от внешнего давления температуре в виде плавления. С этой точки зрения весьма интересным является то обстоятельство, что при достаточно высоком давлении твердое кристаллическое состояние может сохраняться, как это показали Бриджмэн и независимо от него Симон, при температуре выше критической, когда всякое различие между жидкостью и паром исчезают.

С другой стороны, многие вещества в твердом состоянии могут, как известно, иметь не кристаллическую, а аморфную структуру, сходную с той, которая приписывается жидкостям. Ясно, однако, что будучи в этом смысле как бы „переохлажденными жидкостями", аморфные тела в твердом состоянии гораздо более близки в отношении целого ряда своих свойств к твердым кристаллическим телам, чем к газам. То же самое должно, следовательно, относиться и к обыкновенным непереохлажденным жидкостям. И действительно в смысле своего удельного

объема, механических и тепловых свойств, жидкости очень близки к соответствующим твердым телам, в особенности вблизи температуры плавления.

Что касается различия их внутреннего строения, т. е. отсутствия у жидкостей правильного расположения молекул и атомов, характеризующего твердые кристаллические тела, то это различие является, повидимому, в значительной мере лишь кажущимся. Прежде всего известно, что в переохлажденных жидкостях происходит образование (и распад) центров кристаллизации, которые представляют собой очевидно не что иное, как маленькие субмикроскопические кристаллики. Эти центры кристаллизации особенно легко обнаруживаются у сложных жидкостей с очень большими молекулами (вроде, напр., салола, пиперина и др.). Далее рентгенографическое и электронографическое исследование многих жидкостей обнаружило совершенно отчетливым образом наличие у последних правильного кристаллического строения, которое обычно не замечается лишь вследствие чрезвычайно маленьких размеров отдельных кристалликов или, по терминологии Стюарта, „сиботаксических групп“. Мы можем поэтому представить себе, что жидкость, по крайней мере при не слишком высоких температурах, подобна микрокристаллическому твердому телу. Помимо своей малости, образующие ее кристаллики должны отличаться размытостью своих очертаний, а также быть может величиной разделяющих их аморфных прослоек. Легко себе представить, что с повышением температуры эти прослойки утолщаются за счет кристалликов, которые, так сказать, постепенно тают. Возможно, впрочем, что „мельчание“ кристалликов и не сопровождается утолщением аморфных прослоек. Так или иначе мы приходим к выводу, что жидкость становится подлинно аморфным телом лишь при очень высоких температурах, близких к критической, тогда как при температурах,

близких к температуре плавления, она приближается по своему строению к микрокристаллическому твердому телу.

С изложенной точки зрения плавление следует рассматривать не как переход из кристаллического состояния в аморфное, но как своего рода аллотропическую модификацию, связанную с изменением не только размеров кристалликов, но и типа кристаллической структуры.

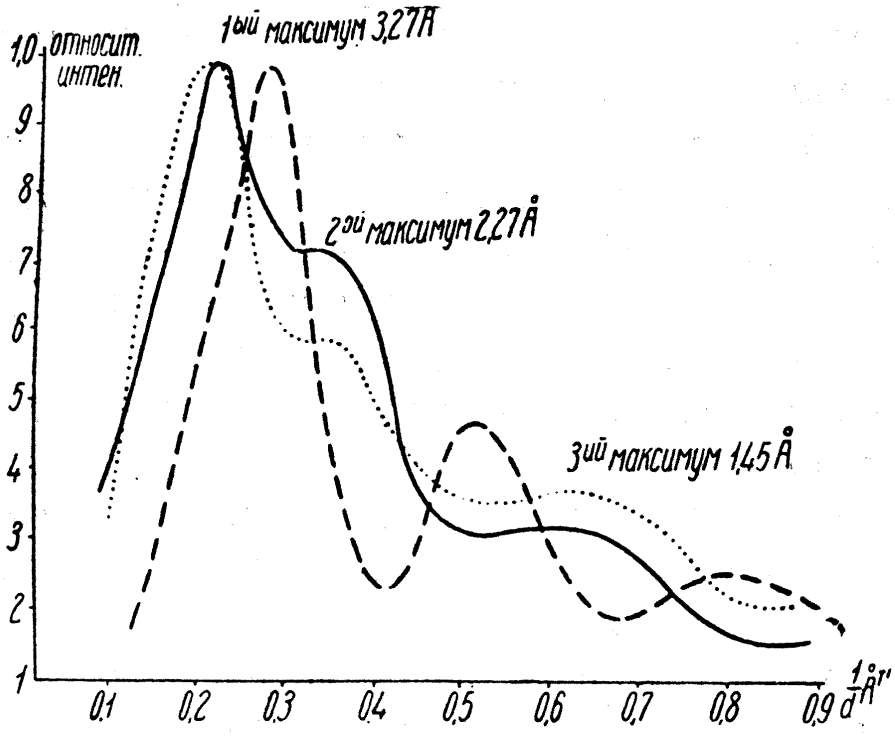


Рис. 2.

И действительно рентгенографическое исследование воды (Stewart) показывает, что в твердом состоянии (т. е. в форме льда) она имеет структуру, сходную с структурой тридимита, тогда как в жидком состоянии она очень близка к структуре кварца (кварц и тридимит являются различными кристаллическими модификациями твердого SiO_2). На рис. 2, заимствованном мной из статьи Берналя и Фаулера, [14] изображено распределение интенсивности (в функции угла рассеяния) в случае рентгенограммы жидкой воды; экспериментальная кривая (сплошная) сопоставлена с теоретической, соответствующей структуре кварца (пунктир) и с теоретической соответствующей

аморфной структуре, при которой каждая молекула имела бы 12 соседей (черточки).

В случае как кварца, так и тридимита, каждая молекула SiO_2 имеет всего лишь четыре соседа, расположенных примерно таким же образом, как атомы углерода в решетке алмаза или графита, т. е. в вершинах тетраэдра (правильного в первом случае и неправильного во втором).

Кварц обладает, как известно, большей плотностью, чем тридимит. Принимая во внимание, что лед изоморфен с тридимитом (т. е. подобен графиту) и предполагая, что вода подобна кварцу (т. е. алмазу), мы тем самым сразу же получаем возможность объяснить основную особенность воды — именно тот факт, что плотность ее в жидком состоянии больше, чем в твердом. И действительно, отношение обеих плотностей при температуре плавления (1,1) весьма близко к отношению плотностей кварца и тридимита (или графита и алмаза). Далее, если рассматривать молекулы воды, как шарики определенного радиуса и воспользоваться величиной этого радиуса 1,38 Å, получаемой из рентгенографического исследования льда (в предположении, что молекулы воды соприкасаются друг с другом), то положение максимумов на рентгенограмме жидкой воды в точности совпадает с теоретическим, соответствующем структуре кварца.

Тетраэдрическое расположение молекул воды (так же, как и молекул SiO_2) является вполне понятным с энергетической точки зрения, если принять во внимание их строение и свойства. Наличие электрического момента свидетельствует о том, что атомы H — O — H расположены не вдоль прямой линии, но в виде равнобедренного треугольника (рис. 3); последний можно представить себе окруженным электронной оболочкой в виде шара с центром (C), расположенным вблизи вершины O на высоте опущенной из O на основание $\overset{++}{HH}$.

Из величины электрического момента молекулы воды (в газообразном состоянии) и ее моментов инерции, (которые можно определить из спектроскопических данных) легко вычислить элементы треугольника $\overset{+}{H}\ \overset{--}{O}\ \overset{+}{H}$. При этом угол при вершине $\overset{--}{O}$ оказывается весьма близким к углу между сторонами правильного тетраэдра.

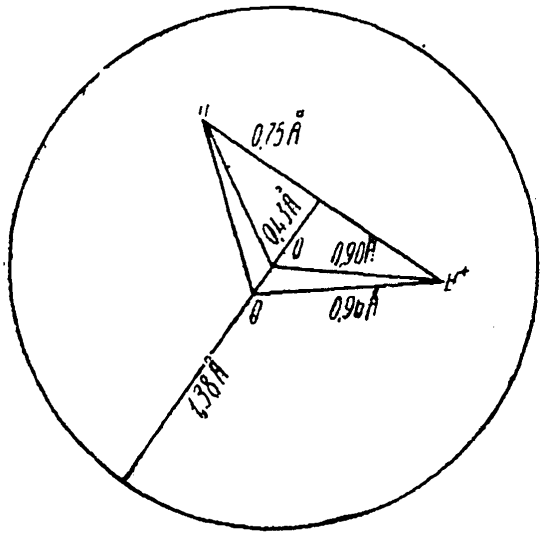
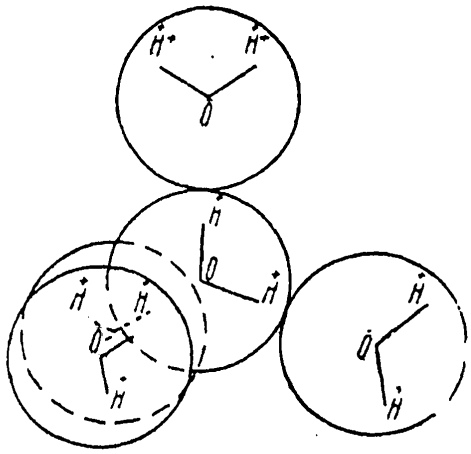


Рис. 3.

Мы видим, следовательно, что при тетраэдрическом расположении молекул воды они могут быть ориентированы таким образом, чтобы равные стороны треугольника H O H были направлены к центрам двух соседних молекул и притом так, чтобы против положительной части (H) одной молекулы приходилась отрицательная часть (O) примыкающей к ней соседней молекулы. Это расположение представлено схематически на рис. 4. Легко видеть, что электрические диполи соседних молекул не уничтожаются взаимно, но складываются в результирующий момент; таким образом мы получаем кристалл с полярной структурой, чем и объясняется большая диэлектрическая постоянная воды, а также и льда при температурах, близких к температуре плавления (см. ниже).


Рис. 4.

Если, исходя из вышеуказанного расположения молекул воды, вычислить их электростатическую энергию, характеризующую взаимодействие связанных с ними

электрических моментов, то для скрытой теплоты испарения получается около 11 больших калорий на грамм-молекулу, тогда как экспериментальное значение этой величины равно 10,7. Таким образом согласие получается весьма удовлетворительное, даже без учета энергии поляризационных сил и сил отталкивания (которые очевидно в данном случае не играют существенной роли). Заметим, что исходя из тех же соображений, Фаулер и Берналь получают для скрытой теплоты испарения льда 11,5 калорий на моль, вместо наблюденного значения 11,8.

§ 2. Вращение молекул и атомных групп в кристаллах. Как мы только что видели, молекулы жидкости могут быть не только правильно расположены, но и неизменно ориентированы (если отвлечься от вращательных качаний) совершенно таким же образом как мы привыкли представлять себе это в случае твердых кристаллических тел.

В последнее время, однако, удалось вместе с тем установить, что в случае многих твердых кристаллических тел молекулы при правильном расположении их центров в углах пространственной решетки могут не иметь неизменной ориентации, но могут вращаться совершенно таким же образом, как мы привыкли представлять себе это в случае жидкостей и газов.

Это обстоятельство было впервые отмечено Бонхофером (Bonhöffer) и Гартеком (Harteck) в связи с их опытами над разделением водорода на два сорта молекул, вращающихся с четным квантовым числом (параводород) и нечетным квантовым числом (орто-водород). Как известно, оба эти сорта водорода (характеризующиеся первый симметрическим, а второй антисимметрическим характером волновых функций, описывающих вращение молекул H_2, по отношению к обоим ядрам) могут лишь чрезвычайно медленно переходить друг в друга, так что практически, напр., при определении

теплоемкости нормального водорода, они ведут себя как два различных вещества (смешанных в пропорции 3:1). Бонхоферу и Гартеку удалось получить почти чистый орто-водород в жидком и в твердом состоянии. При этом молекулы H_2, образующие кристаллическую решетку твердого орто-водорода, не могут иметь неизменной ориентации (ибо в этом случае мы имели бы дело с пара-водородом в нулевом вращательном состоянии), но должны вращаться одноквантовым образом.

Этот на первый взгляд парадоксальный вывод был уточнен и истолкован Паулингом, который указал на то обстоятельство, что силы, стремящиеся удержать молекулу водорода в неизменной ориентации, т. е. обусловливающие лишь вращательные качания ее в кристалле твердого пара-водорода, неспособны воспрепятствовать ее вращению в том случае, когда энергия ее соответствует 1 кванту вращения, как это имеет место в твердом ортоводороде.

Обобщая полученный таким образом результат, Паулинг[15] пришел к выводу, что не только в случае водорода (который отличается исключительной малостью сил взаимодействия между молекулами), но и в случае ряда других веществ в твердом кристаллическом состоянии, молекулы не только могут, но выше некоторой определенной температуры *должны* вращаться совершенно таким же образом, как и в газообразном теле. Так напр. в случае азота (N_2), кислорода (O_2) и HCl это вращение должно начинаться, согласно Паулингу, при температуре соответственно в 35°, 44° и 98° абс. шкалы. При этом существенное значение имеют не только силы сцепления между молекулами, но и их *моменты инерции*: чем больше момент инерции, тем выше та температура, при которой молекулы от колебательного движения переходят к вращательному.

Этот переход проявляется в резком *максимуме*

теплоемкости тела, обычно имеющий характер возрастания скрытой теплоты, и связанный с изменением кристаллической структуры, которая при этом приобретает более простой характер. В случае сложных веществ от (вращательных) колебаний к вращению переходят не целые молекулы, но те или иные из атомных групп (радикалов), которые их образуют. Особенный интерес представляет собой азотно-кислый аммоний, который можно рассматривать, как соединение положительного иона NH_4 и отрицательного NO_3. В твердом состоянии это вещество встречается в пяти кристаллических модификациях:

1) Ромбической при температуре ниже — 50°С, характеризующейся неподвижностью (т. е. неизменной ориентацией) обоих радикалов.

2) Также ромбической модификации, существующей в пределах от — 50° до 32°С, в которой ион NH_4^+ свободно вращается, тогда как ион NO_3 остается неподвижным.

3) Моноклинной модификации.

4) Тетрагональной модификации, характеризующейся вращением иона NO_3 вокруг определенной оси.

5) Высокотемпературной кубической модификации (выше 125° С), в которой свободно вращаются оба иона; центры тяжести их располагаются при этом совершенно таким же образом, как ионы натрия и хлора в кристалле каменной соли.

Заметим, что при свободном вращении атомные группы должны вести себя во всех отношениях, и в частности в отношении оказываемых друг на друга сил сцепления, совершенно таким же образом, как ионы натрия или хлора, т. е. как частицы с шаровой симметрией. Этим объясняется то обстоятельство, что переход от колебаний к вращению должен быть, вообще говоря, связан с изменением кристаллической структуры в сторону ее упрощения.

В тех случаях, когда этот переход не сопровождается подобным изменением, он все же отмечается более или менее резкой аномалией теплоемкости. Последняя с повышением температуры быстро возрастает и затем еще более резко падает, после чего снова меняется плавным образом. [16]

На рис. 5 приведена кривая, относящаяся к HCl. После аномалии теплоемкость оказывается увеличенной на 2 калории на грамм-молекулу. Кривая теплоемкости вблизи самой аномалии соответствует скрытой теплоте превращения из невращающейся фазы во вращающуюся; при этом превращение происходит не при вполне определенной температуре, а в некотором обычно весьма узком интервале температур. Аномалия теплоемкости сама по себе еще, конечно, недостаточна для определения характера превращения; последний однако в большинстве случаев может быть установлен с помощью рентгенографического анализа, по изменению элементов симметрии кристалла, а также по изменению структурного множителя.

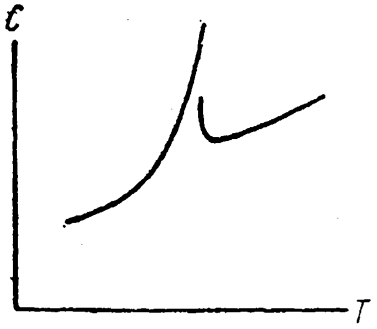


Рис. 5.

§ 3. Количественная теория перехода от невращающейся к вращающейся фазе в случае HCl. Соображения Паулинга, относящиеся к этому вопросу, имеют скорее качественный, чем количественный характер и сводятся к следующему. Рассмотрим для примера HCl. В невращающейся фазе молекулы этого вещества ориентированы в направлении электрического поля E, создаваемого окружающими молекулами, и могут совершать около этого направления вращательные колебания. Обозначая дипольный момент молекулы HCl через p, а угол, образуемый им с направлением E через θ, мы имеем для потенциальной энергии выражение $U = pE(1 - \cos\theta)$, или

при малых углах θ, $U = +\frac{1}{2} pE\theta^2$. Отсюда следует, что малые вращательные колебания, совершаемые молекулой, должны иметь частоту

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{pE}{J}}, \tag{1}$$

где J — ее момент инерции; эта частота независит от энергии $\frac{1}{2} pE\theta_0^2$ (θ_0 — амплитуда θ). Однако, ясно, что при достаточно больших значениях энергии W колебания утратят свой гармонический характер и наконец превратятся во вращение, когда W станет больше, чем $2pE$, т. е. больше чем работа, необходимая для того, чтобы молекула перевернулась в поле.

При совершенно свободном вращении энергия молекулы выражается формулой

$$W_l = \frac{h^2}{8\pi^2 J} l(l+1), \tag{1a}$$

где l — вращательное квантовое число. Наименьшее значение l, при котором начинается вращение, определяется следовательно равенством

$$\frac{4^2}{8\pi^2 J} l_0(l_0+1) = 2pE$$

или, если заменить $l(l+1)$ на l^2:

$$l_0 = \frac{4\pi}{h}\sqrt{pEJ}. \tag{2}$$

Заметим, что энергия одноквантовых колебаний равна (если оставить в стороне „нулевую“ энергию) $h\nu_0 = \frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{pE}{J}}$ согласно (1). Легко видеть, что она гораздо меньше, нежели минимальная энергия вращения. В самом деле отношение $\frac{2pE}{h\nu_0}$ равно $\frac{4\pi}{h}\sqrt{pEJ} = l_0$. В случае HCl оно оказывается равным приблизительно 10. Этому же числу можно

приравнять максимальное значение колебательного квантового числа n, при котором еще возможны вращательные колебания.

Колебательному кванту $h\nu_0$ соответствует эффективная температура $T_0 = \frac{h\nu_0}{k} = 160°$ (абс.), а вращательному — эффективная температура $T_1 = \frac{h^2}{8\pi^2 Jk} = 14{,}9°$ *). Температура $T_c = \frac{2pE}{k} = \frac{T_0^2}{T_1}$, соответствующая в том же смысле переходу от колебаний к вращению, равна приблизительно 1720°.

Аномалия теплоемкости HCl, связанная с точки зрения Паулинга с переходом из колеблющейся во вращающуюся фазу, наблюдается при температуре $T_c = 98°$ абс, или вернее в чрезвычайно узком интервале (несколько сотых одного градуса), содержащем эту температуру. Столь низкое значение температуры перехода T_c по сравнению с только-что указанным „эффективным" значением T_c объясняется, по нашему мнению, тем обстоятельством, что переход от колебания к вращению совершается не постепенно отдельными молекулами, которые остаются окруженными невращающимися ориентированными молекулами, но практически сразу всеми молекулами. При таком коллективном переходе к вращению исчезает то ориентирующее электрическое поле E, которое препятствует вращению индивидуальных молекул, вследствие чего коллективное вращение начинается при гораздо более низкой температуре, нежели та, которая соответствует началу индивидуального вращения.

Эта температура перехода T_c может быть вычислена из условия равенства свободных энергий обеих фаз

---

* Эти цифры получены на основании спектроскопических данных для твердого HCl при температуре $< 98° \left(\frac{c}{\nu} = \lambda_0 = 3{,}6\ \mu\right)$ с одной стороны и для газообразного HCl — с другой. Ср. Hettner, Zs. f. Phys. 78, 141, 1933.

$F = U - TS$, где U — энергия, а S — энтропия, т. е. по формуле

$$T_c = \frac{U_1 - U_0}{S_1 - S_0} = \frac{\Delta U}{\Delta S} \tag{3}$$

Экспериментальное значение ΔU для HCl равно (по Джиоку и Вибе [17] 284 кал/моль (его можно определить как площадь аномалии на кривой теплоемкости).

Подставляя сюда экспериментальное значение T_c ($= 98°$), мы для изменения энтропии получаем значение $\Delta S = 2{,}89 \frac{кал.}{мольград.}$. С другой стороны, это изменение энтропии можно определить теоретически. А именно, пренебрегая изменением энтропии, связанным с изменением размеров и структуры кристаллической решетки, мы можем определить ΔS, как разность энтропий совокупности вращающихся и совокупности колеблющихся молекул HCl при температуре перехода. При определении энтропии вращения, поскольку это вращение является коллективным, мы должны принимать во внимание все значения вращательного квантового числа l, начиная от нуля (а не от l_0, как в случае индивидуального вращения). Точно так же при определении энтропии колебаний мы можем принимать в расчет все квантовые числа n от нуля и до бесконечности, так как фактически при температуре перехода относительное число молекул с большим значением n еще очень мало. Рассматривая их как независимые двухмерные осцилляторы, мы можем определить их свободную энергию по формуле:

$$F_0 = -kT \ln Z_0,$$

где

$$Z_0 = \Sigma n e^{-\frac{nh\nu_0}{kT}} = \frac{e^{-\frac{h\nu_0}{kT}}}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu_0}{kT}}\right)^2},$$

т. е. следовательно

$$F_0 = kT\left[\frac{h\nu_0}{kT} + 2\ln\left(1 - e^{-\frac{h\nu_0}{kT}}\right)\right]$$

и далее вычислить энтропию по формуле $S_0 = -\frac{\partial F_0}{\partial T}$.

Аналогичным образом вычисляется энтропия вращающейся фазы. Мы можем при этом с достаточным приближением заменить сумму

$$Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1)\, e^{-\alpha n(n+1)},$$

где $\alpha = \frac{h^2}{8\pi^2 JkT}$ интегралом

$$Z_1 = \int_0^{\infty} e^{-\alpha x}\, dx = \frac{1}{\alpha} \quad \left(x = n(n+1)\right).$$

В результате получается следующее выражение для разности энтропий обеих фаз:

$$\Delta S = S_1 - S_0 = R\left(1 + \lg \frac{8\pi^2 JkT}{h^2}\right) +$$

$$+ 2R\left[+ \lg\, (1 - e^{-\frac{h\nu_0}{kT}} - \frac{\frac{h\nu_0}{kT}}{e^{\frac{h\nu_0}{kT}} - 1}\right]$$

($R = kN$ — газовая постоянная), или

$$\Delta S = R\left(1 + \lg \frac{T}{T_1}\right) - 2R\left[\frac{\frac{T_0}{T}}{e^{\frac{T_0}{T}} - 1} - \lg \frac{e^{T_0/T}}{e^{T_0/T} - 1}\right] \qquad (4)$$

Подставляя сюда предыдущие значения $T_0 = 160^c$,

$$T_1 = 14{,}9 \text{ и } T = T_c = 98°,$$

получаем

$$\Delta S = (2{,}79 - 1{,}34)\, R = 2{,}90 \ \frac{кал.}{моль\ град.}.$$

Совпадение этого значения с экспериментальным является даже слишком хорошим, если принять во внимание то обстоятельство, что мы не учитывали изменение энтропии, связанное с изменением самой решетки (и в частности

с изменением частоты обыкновенных—поступательных—колебаний молекул в решетке).

Мы можем вычислить далее разность теплоемкостей высоко- и низкотемпературной фазы по формуле

$$\Delta C = C_1 - C_0 = T\frac{\partial \Delta S}{\partial T} = R\left[1 - 2\left(\frac{T_0}{T}\right)^2 \frac{e^{T_0/T}}{(e^{T_0/T}-1)^2}\right], \quad (5)$$

которая дает

$$\Delta C = -1{,}32 \; кал/моль\,град.$$

Согласно опытам Джиока и Вибе, теплоемкость HCl после точки перехода не понижается, а, наоборот, возрастает на $1{,}5-2 \frac{кал.}{моль\ град.}$ Это обстоятельство объясняется быть может неучетом изменения энтропии, связанного с изменением кристаллической решетки HCl, как уже было только что упомянуто *).

Неизвестность структуры HCl при температуре ниже 98° не позволяет вычислить скрытую теплоту перехода. Если пренебречь изменением постоянной решетки и считать, что энергия сил взаимной поляризации и сил отталкивания остается постоянной при переходе от колеблющейся к вращающейся форме, то скрытую теплоту перехода можно отождествить с энергией Кулоновских сил, выражающихся во взаимодействии молекул как элементарных диполей. В случае кристалла, состоящего из N молекул, эта энергия, взятая с обратным знаком, равна $^1/_2\ NpE$, составляя следовательно $^1/_2\ pE$ на одну молекулу.

Эту величину легко вычислить, даже не зная истинной кристаллической структуры HCl при температуре $< 98°$ из сопоставления частот ν_0 и ν_1, или эффективных тем-

*) Приведенные выше расчеты были сделаны моими сотрудниками С Измайловым и О. Тодесом.

пературы T_0 и T_1. Как уже было указано выше, мы получаем при этом

$$\frac{1}{2}pE = \frac{k}{4}Te = \frac{k}{4}\frac{T_0^2}{T_1},$$

что при $T_e = 1720°$ составляет на грамм-молекулу 860 калорий. На самом деле скрытая теплота превращения, как уже упоминалось выше, равна 284 *кал/мол*, т. е. примерно в 3 раза меньше.

Заметим, между прочим, что схема кристаллического строения твердого HCl, рассчитанная в 1923 г. Борном и Корнфельдом [18], дает для дипольной энергии решетки выражение

$$-\frac{N}{2}5{,}35\frac{p^2}{a^3},$$

которое соответствует теплоте перехода в 7000 калорий. Этот результат свидетельствует, однако, повидимому, скорее о неправильности схемы Борна-Корнфельда, чем о неправильности Паулинговского представления о природе перехода HCl при температуре 98° К.

Потверждением этого представления является обнаруженное И. В. Курчатовым возрастание диэлектрической постоянной HCl, которая скачкообразно переходит от значения 2,5 при $T < 98°$ к сравнительно большому значению 14 при $T > 98°$, характерному для веществ с вращающимися диполями, и медленно убывающему с дальнейшим повышением температуры.

Следует, впрочем, иметь в виду, что подобное скачкообразное изменение диэлектрической постоянной допускает совершенно другое объяснение, которое вместе с тем может служить и для объяснения аномалии теплоемкости HCl и других сходных с ними веществ.

§ 4. Неполярная и полярная формы дипольных кристаллов. То обстоятельство, что Паулинговская интерпретация не является единственно возможной, явствует хотя бы из того, что другие галоидо-водородные соли, анало-

гичные HCl (HBr, HJ) обнаруживают не одну, а несколько аномалий теплоемкости. Так например в случае твердого HBr наблюдаются три аномалии теплоемкости совершенно аналогичного характера при различных температурах, а в случае HJ — две (при $T = 70°$ и $126°$ К). Мы должны поэтому рассмотреть другие типы превращений, которые могут иметь место в кристаллической решетке с дипольными молекулами при одном и том же расположении молекул (точнее их центров тяжести), но при различной их ориентации.



Рис. 6.

Рассмотрим сначала простейший случай линейной дипольной решетки. В этом случае существуют два различных типа ориентации молекул, соответствующие минимуму энергии (по сравнению с соседними ориентациями), а именно неполярный тип, при котором оси молекул перпендикулярны к длине, образуемой ими цепочки (рис. 6а) и полярный тип, при котором оси их параллельны этой длине (рис. 6в). В первом случае происходит взаимная компенсация электрических моментов, а во втором они арифметически складываются друг с другом.

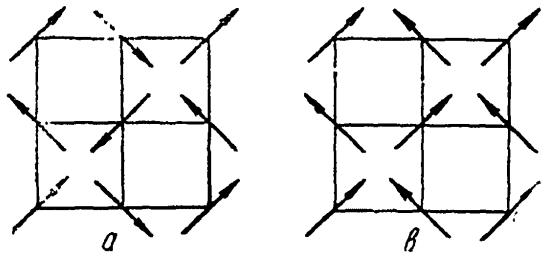
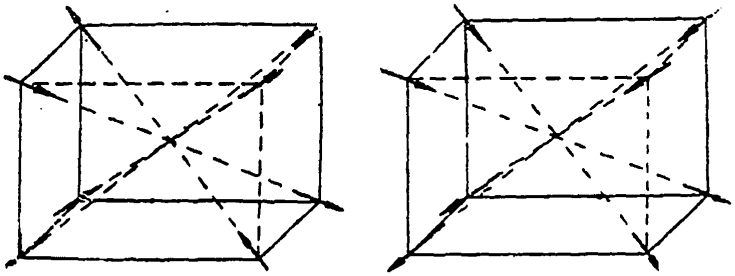


Рис. 7.

В случае плоской и пространственной решетки неполярных модификаций, соответствующих минимуму энергии, может быть не одна, а несколько. На рис. 7а изображены одна из неполярных форм плоской квадратной решетки, у которой оси молекул направлены по диагоналям квадратов (помимо нее существует еще одна неполярная форма, в которой оси молекул направлены по сторонам квадратов) и сходная с ней полярная форма (в), соответствующего наличию результирующего электрического мо-

мента в элементарной ячейке. В случае пространственной кубической решетки существуют три неполярные формы, характеризующиеся параллельностью осей молекул соответственно ребрам (100), диагоналям граней (110) и объемным диагоналям (111) (последняя из них изображенная на рис. 8*а*, была рассмотрена Борном и Корнфельдом еще в 1923 г. в качестве нормальной структуры твердого HCl) и одна полярная, в которой оси молекулы также параллельны объемным диагоналям, причем результирующая их электрических моментов отлична от нуля (рис. 8*в*). Заметим, что эта полярная форма получается из предыдущей (неполярной) путем опрокидывания одной половины всех диполей.



a *b*

Рис. 8.

Наличие у дипольной кристаллической решетки полярной оси, т. е. оси, по которой направлен результирующий электрический момент элементарной ячейки, не вполне согласуется с представлением о кубической симметрии кристалла. Впрочем, в случае ряда ферро-магнитных кристаллов, которые можно рассматривать как магнитные аналоги электрически полярных веществ, мы имеем кубическую симметрию, лишь незначительно искаженную вследствие магнитострикции.

В случае линейной решетки наиболее выгодной формой, т.-е. формой соответствующей наименьшей энергии при абсолютном нуле температуры и данном расстоянии между соседними молекулами a является форма полярная. Она характеризуется также более высокой частотой колебаний V_0 нежели неполярная форма. Благодаря этому обстоятельству неполярная форма обладает при данной (не слишком высокой) температуре

большей энтропией, чем полярная форма. Отсюда следует, что свободная энергия у полярной формы при низких температурах меньше, а при высоких больше, чем у неполярной. Таким образом выше некоторой температуры, вторая форма должна являться более устойчивой нежели первая. Простое вычисление показывает, что при том же расстоянии между соседними молекулами, как и в кристалле HCl, температура перехода линейной решетки, образованной этими молекулами из полярной формы в неполярную, должна была бы равняться 8600°. При некоторой еще более высокой температуре неполярная форма с колеблющимися диполями должна была бы переходить в форму со свободно вращающимися диполями.

В случае плоской решетки, изображенной на рис. 7, получаются существенно отличные результаты. А именно неполярная форма оказывается более выгодной при абсолютном нуле температуры, чем полярная, переходя в последнюю при температуре 104° К (согласно расчетам С. Измайлова и О. Тодеса). Аналогичным образом дело обстоит, повидимому, и в случае трехмерной (объемной) решетки. Однако, теория полярной трехмерной решетки чрезвычайно осложняется тем обстоятельством, что энергия диполя по отношению ко всем окружающим выражается в этом случае расходящимся рядом. Это обстоятельство указывает на необходимость учета конечных размеров кристалла и поверхностных эффектов, связанных с этими конечными размерами, и соответствующих размагничивающей силе в случае ферромагнитных тел.

§ 5. Теория спонтанного намагничения. Если бы кристалл HCl (или какого-нибудь другого дипольного вещества) существовал в полярной форме рассмотренного выше типа, то он представлял бы собой электрет, т. е. электрический аналог постоянного магнита, причем результирующий электрический момент его мог бы быть обна-

ружен непосредственно по производимому им внешнему электрическому действию. Тот факт, что в действительности подобные действия не наблюдаются, не может считаться доказательством неполярности кристалла. Ферромагнитные тела при обычных условиях также не обнаруживают результирующего магнитного момента, т. е. не ведут себя как постоянные магниты, проявляя свои необычайные ферромагнитные свойства лишь в аномально большой величине начальной магнитной восприимчивости. Это обстоятельство объясняется, как известно, тем, что различные элементы объема подобных тел намагничены спонтанно в различных направлениях; действие внешнего магнитного поля сводится при таких условиях к ориентированию этих областей как целых, а не отдельных магнитиков, их образующих. Естественно представить себе, что и в случае дипольных кристаллов полярного типа, мы имеем дело с аналогичной спонтанной электрической поляризацией, направление которой меняется при переходе от одного элемента объема к другому более или менее неправильным образом, но так, чтобы электрические моменты соседних элементов взаимно компенсировались.

Количественная теория расщепления ферромагнитного тела на спонтанно намагниченные области была развита в 1930 г. Я. Г. Дорфманом и мною [19] на основании следующих соображений.

Силы, ориентирующие элементарные магнитики в ферромагнитном теле, имеют, как известно, не магнитное, а электрическое происхождение, обусловливаясь, как показал Гейзенберг, квантовым „эффектом перестановки“ электронов, в связи с принципом Паули. Действие этих сил может быть описано, согласно Вейссу, при помощи „молекулярного поля“, пропорционального намагничению. Это поле, которое трактовалось Вейссом, как внутреннее магнитное поле, является на самом деле немагнитным,

будучи в несколько тысяч раз сильнее, нежели максимальное магнитное поле, получающееся при полной ориентации электронных магнитиков; мы будем в дальнейшем называть его „квазимагнитным".

При отсутствии этого квазимагнитного поля элементарные магнитики (электроны) стремились бы ориентироваться таким образом, чтобы результирующий магнитный момент каждой элементарной ячейки кристалла обращался в нуль—так же, как в случае дипольной кристаллической решетки неполярного типа, если считать, что последнему соответствует меньшая энергия нежели типу полярному. В излагаемой работе принималось без более подробного обоснования, что элементарные диполи—электрические или магнитные—стремятся ориентироваться не в одном и том же направлении (как это принято думать в связи с представлением о линейной решетке), но таким образом, чтобы их моменты взаимно нейтрализовались в возможно меньших элементах объема (образуя замкнутые цепочки). В предыдущем параграфе было указано, что в случае двухмерной (плоской) дипольной решетки, в противоположность одномерной, подобное неполярное расположение на самом деле более выгодно, чем полярное; хотя это положение и не было доказано в отношении трехмерной решетки, в виду затруднений, связанных с поверхностными эффектами, однако, справедливость его в применении к этому случаю представляется несомненной.

В случае ферромагнитного тела существуют, однако, наряду с Кулоновыми магнитными силами, силы квазимагнитные, которые несравненно быстрее убывают с увеличением расстояния (согласно теории Гейзенберга, по экспоненциальному закону), но на малых расстояниях являются гораздо более мощными, и которые стремятся ориентировать элементарные магнитики совершенно одинаковым образом. Таким образом между ориентирующими

квазимагнитными силами и дезориентирующими магнитными происходит борьба, в которой первые имеют перевес на малых расстояниях, а вторые—на больших. В результате этой борьбы отдельные магнитики соединяются в элементарные „пачки", в которых они одинаково ориентированы, и которые располагаются по отношению друг к другу под действием кулоновых сил примерно таким же образом, как были бы расположены—или вернее ориентированы—элементарные магнитики при отсутствии квазимагнитных сил (т. е. в виде неполярной „макро-решетки"). Это спонтанное магнитное расщепление можно сравнить с расщеплением большой массы какой-либо жидкости на отдельные капельки, при условии, чтобы поверхностная энергия этих капелек была компенсирована некоторого рода взаимной потенциальной энергией, совершенно отличной от потенциальной энергии сил молекулярного сцепления.

В рассматриваемом нами случае работа, производимая против квази-магнитных сил при расщепленин однородно намагниченного тела на отдельные „капельки", которые нейтрализуют друг друга в магнитном отношении, эквивалентна поверхностной энергии, равной на одну капельку $^1/_2\ A\,I^2\,s\,\delta$, где I — спонтанное намагничение тела (т. е. магнитный момент капли, деленный на объем ее v), A — постоянная Вейссова „молекулярного поля", s — поверхность капли и δ — толщина поверностного слоя, — т. е. радиус действия квазимагнитных сил; эта толщина имеет очевидно порядок величины расстояния между соседними атомами.

Кулонова потенциальная энергия, т. е. энергия магнитного взаимодействия капель, отнесенная к одной капле и соответствующая работе, которую нужно затратить для дезориентации их, равна

$$-\frac{\alpha M^2}{l^3} = -\alpha\frac{I^2 v^2}{l^3} \cong -\alpha I^2 v,$$

где $M\text{-}Iv$ — магнитный момент одной капли, l — расстояние между центрами соседних капель, которое того же порядка величины, как и линейные размеры капель ($v \cong l^3$), а α — численный коэффициент порядка 1 (Борновской теории дипольной решетки типа HCl он равен 5,37).

Мы видим, таким образом, что возрастание квази-магнитной энергии, связанное с расщеплением однородно намагниченного тела на капли в точности компенсируется уменьшением магнитной энергии, когда

$$\frac{1}{2} A I^2 s \delta = \alpha I^2 v, \tag{6}$$

т. е., когда линейные размеры капель $\frac{v}{s} = l$ достигают некоторого минимального значения

$$l_0 = \frac{A}{2\alpha}\delta. \tag{6а}$$

Так как константа Вейсса A порядка 20000 (в случае железа), то мы получаем приближенно

$$l_0 \cong 10000\,\delta = 10^{-4}\,см.$$

Это показывает, что элементарные области спонтанного намагничения должны содержать по крайней мере $\left(\frac{l_0}{\delta}\right)^3 = 10^{12}$ атомов..

Для того, чтобы определить средние размеры этих областей или „магнитных капель“, мы должны найти минимальное значение суммы квази-магнитной и магнитной энергии тела, состоящего из данного числа атомов (магнитиков), как функции линейных размеров капель l. Обозначая объем тела через V, мы получаем для полной квази-магнитной поверхностной энергии выражение

$$U_1 = \frac{1}{2} A I^2 s \delta \frac{V}{v} = \frac{1}{2} A I^2 \frac{\delta}{l} \cdot V. \tag{7}$$

Заметим, что эту энергию можно рассматривать, как энергию „квази-размагничивания“ прослоек, соединяющих

однородно намагниченные элементарные области тела. Что касается полной магнитной (Кулоновой) энергии, то к объемной ее части

$$U_2 = -\alpha I^2 v \frac{V}{v} = -\alpha I^2 V, \tag{7а}$$

которая не зависит от размера капель (поскольку объемом прослоек можно пренебречь по сравнению с объемом тела), необходимо прибавить энергию внешней поверхности тела, зависящую от неполного экранирования поверхностных капель. Для этой поверхностной Кулоновой энергии получается такое же выражение, как и для поверхностной энергии дипольного вещества (если отдельные молекулы заменить „каплями"), а именно

$$U_2 = \alpha' I^2 l \cdot S, \tag{7в}$$

где S — поверхность тела, а α' — численный коэффициент того же порядка (1), как и α.

Наименьшее значение суммы $U = U_1 + U_2 + U_3$ определяется уравнением $\frac{dU}{dl} = 0$, которое дает

$$\alpha' I^2 S = \frac{A}{2} I^2 \frac{\delta V}{l^2} \tag{8}$$

или

$$l^2 = \frac{A}{2\alpha'} \delta \frac{V}{S} = l_0 L,$$

где l_0 — определенное выше наименьшее значение l, а $L = \frac{V}{S}$ представляет линейные размеры всего тела. В случае тела средних размеров ($L \sim 1$ *см.*) мы получаем таким образом $l = 10^{-2}$ *см* (в предположении, что $L \gg l$). Тот факт, что средние размеры магнитных капель зависят от размеров всего кристалла на первый взгляд представляется несколько странным (хотя он отнюдь не является единственным в своем роде). По всей вероятности в ферромагнитном теле встречаются „магнитныя капельки" различных размеров — от наименьшего, и вплоть до 10^{-2} *см.* Опыты

Бозорта и др. над эффектом Баркгаузена, повидимому, указывают на существование таких больших капелек.

Из предыдущих соображений между прочим следует, что очень маленькие коллоидные частицы, линейные размеры которых не превышают $l_0 = 10^{-5}$ *см.*, не могут расщепляться на капельки и должны вести себя как постоянные магнитики.

Изложенная теория была развита в несколько видоизмененной форме Блохом *), который заменил представление о шаровидных капельках представлением о капельках, вытянутых в одном направлении, или нитях. В каждой нити магнитики ориентированы одинаковым образом (в направлении нити), причем у соседних нитей эти направления противоположны. Рассматриваемое с этой точки зрения ферромагнитное тело представляется двухмерным аналогом гетерополярного кристалла; оно складывается из параллельных нитей, причем нить одного направления окружена нитями противоположного направления. Поверхность тела, перпендикулярная к направлению этих нитей, представляет собой, следовательно, аналог шахматной доски, в которой роль черных и белых клеток играют положительные и отрицательные концы электронных магнитиков.

Магнитная энергия различных нитей сводится практически к взаимной энергии их концов, выступающих на одной и той же поверхности; ее можно вычислить таким же образом, как взаимную энергию ионов в гетерополярной плоской (двухмерной) решетке типа *Na Cl*. Отнесенная к одной нити, она равна с точностью до численного коэффициента порядка 1

$$-\left(\frac{Il^2}{l}\right)^2 = -I^2 l^3,$$

где l — радиус или диаметр одной нити.

*) Zs. f. Phyrs. **74**, 319, 1932.

Если поперечное сечение тела (которое мы будем представлять себе в виде цилиндра или стержня) равно S, то число нитей может быть определено, как отношение $\frac{S}{l^2}$. Таким образом для полного значения магнитной (Кулоновой) энергии получается выражение

$$U_2 = -I^2 S l. \tag{9}$$

Что касается поверхностной квазимагнитной энергии, то для нее получается выражение:

$$U_1 = A I^2 \delta l L \cdot \frac{S}{l^2} = A I^2 \delta L \frac{S}{l}, \tag{9a}$$

где L — длина стержня (равная длине нитей).

Минимальная толщина нитей соответствующая компенсации магнитной и квазимагнитной энергии определяется из условия $U_1 + U_2 = 0$ и оказывается равной

$$l_0 = \sqrt{A \delta L}, \tag{9b}$$

т. е. среднему пропорциональному из минимальных линейных размеров шаровидных капелек ($A\delta$) и длины стержня (нитей) L.

Сумма $U_1 + U_2$ не имеет минимума, монотонно убывая с возрастанием l. При больших значениях l необходимо учесть „линейную энергию“ U_3, соответствующую недостатку соседей у крайних (периферических) нитей, и равную по порядку величины

$$U_3 = \frac{(Il^2)^2}{l} \cdot \frac{\sqrt{S}}{l} = I^2 l^2 S^{1/2}. \tag{10}$$

Составляя уравнение $\frac{d}{dl}(U_1 + U_2 + U_3) = 0$ для равновесного значения l_1 получаем

$$A I^2 \delta L \frac{S}{l^2} + I^2 S = 2 I^2 l S^{1/2}$$

или согласно (9b)

$$\left(\frac{l_0}{l}\right)^2 + 1 = \frac{2}{\sqrt{S}}\, l. \qquad (10a)$$

При $l \gg l_0$ это уравнение дает для l значения, близкие к $\sqrt{S}$, что соответствует подразделению стержня на очень маленькое число противоположно направленных нитей.

Заметим, что нитевидная структура ферромагнитного тела предполагает либо наличие резко выраженной кристаллографической оси (что несовместимо с кубической симметрией), либо вытянутую (стержневидную) форму тела.

Процесс намагничения тела во внешнем поле H согласно изложенной теории сводится к росту капель (или нитей), в которых направление намагничения совпадает с направлением поля за счет капель (нитей) с противоположным направлением намагничения. Температура играет при этом лишь второстепенную роль, обусловливая величину спонтанного намагничения внутри отдельных капель (нитей) по известной формуле Ланжевена-Вейсса:

$$I = I_{\max} \cot h \left(a - \frac{1}{a}\right),$$

где $a = \frac{\mu(A\,I + H)}{kT}$, μ — момент элементарного магнитика. Так как напряженность внешнего поля H обычно очень мала в сравнении с Вейссовым молекулярным полем AI (за исключением непосредственной близости к точке Кюри), то намагничение внутри отдельных элементарных областей (нитей, капель) можно считать практически независящим от внешнего поля. Таким образом роль последнего сводится лишь к увеличению объема капель или поперечного сечения нитей, ориентированных в положительном направлении за счет областей, ориентированных противоположным образом. Количественная теория результирующего намагничения в настоящее время еще отсутствует. Развитие ее затрудняется тем обстоятельством, что

при неодинаковом протяжении положительных и отрицательных областей предыдущие формулы для энергии U становятся неприемлемыми, вследствие исчезновения правильности в относительном расположении этих областей *). Качественно, однако, эта теория находится, повидимому, в согласии с опытными фактами, резюмируемыми, например, эмпирической формулой Вейсса $M = M_{max} \cdot \left(1 - \frac{H_0}{H}\right)$ для зависимости результирующего намагничения от внешнего поля H вблизи насыщения.

Следует, впрочем, заметить, что намагничение тела совершается обычно не вполне непрерывным образом, а более или менее скачкообразно, путем внезапного перемагничивания отдельных элементарных областей (эффект Баркгаузена).

§ 6. Электрические аналоги ферромагнитных тел. Вопрос о наличии или отсутствии спонтанной электрической поляризации в высокотемпературной модификации HCl (низко-температурная модификация является безусловно неполярной) не может считаться решенным с экспериментальной точки зрения. Однако, исследования И. В. Курчатова (начатые им совместно с П. П. Кобеко) обнаружили с полной несомненностью наличие подобной поляризации в случае сегнетовой соли, которая является весьма совершенным электрическим аналогом ферромагнитных тел. Л. Ландау пытался дать количественную теорию электрических свойств сегнетовой соли, пользуясь представлением Блоха о „нитях“ и предполагая, что эти нити однородной электрической поляризации параллельны электрической оси кристалла (т. е. той оси, в направле-

*) Это затруднение можно обойти, если предположить, что при наличии поля все капли, находящиеся внутри некоторого центрального объема, сливаются в одну большую каплю (намагниченную по полю), тогда как переферическая часть тела остается раздробленной на капли, размеры которых, впрочем, при возрастании H постепенно убывают.

нии которой последний обнаруживает аномально большую диэлектрическую постоянную).

Применение теории спонтанного намагничения к дипольным кристаллам представляется на первый взгляд невозможным по той причине, что в электрическом случае не существует „квази-электрических" сил, аналогичных силам квази-магнитным. Поскольку, следовательно, теория спонтанного намагничения основана на борьбе между магнитными и квазимагнитными силами, электрического аналога этой теории придумать нельзя. Впрочем, Л. Ландау полагает, что Кулоновые силы между соседними электрическими диполями имеют характер несколько отличный от сглаженных электрических сил, обусловленных целыми областями однородной электрической поляризации и пытается использовать это различие для перенесения теории магнитных нитей на электрический случай. Опытные факты покамест не подтверждают этой точки зрения (см. монографию И. В. Курчатова).

Однако, наличие в сегнетовой соли областей спонтанной поляризации с несомненностью доказывается аномалией теплоемкости при температуре в 25° С, которая соответствует точке Кюри ферромагнитных тел. Таким образом, по крайней мере в случае сегнетовой соли, спорным является лишь вопрос о размерах и форме областей спонтанной поляризации, а также о силах, обусловливающих их образование, а не о самом факте их существования. Так напр., можно себе представить, что роль внутреннего молекулярного поля Вейсса играет в этом случае Лоренцово поле

$$\mathbf{E} = \frac{4\pi}{3}\mathbf{P},$$

где $\mathbf{P}$ — поляризация, т. е. электрический момент единицы объема. Это поле, соответствующее однородно поляризованной среде, может, однако, иметь значение лишь в том

случае, если оно не компенсируется полем, зависящим от связанных поверхностных зарядов.

Поверхностная плотность связанного заряда у диэлектриков равна, как известно, нормальной проекции вектора поляризации $\mathbf{P}_n$. Таким образом Лоренцово поле могло бы объяснить раздробление тела на однородно поляризованные области, ориентированные по отношению друг к другу неполярным образом, так что среднее значение $\mathbf{P}$ для участков поверхности, охватывающих несколько подобных областей, обращается в нуль. Количественное развитие этой точки зрения наталкивается, однако, на невозможность определить для электрических сил, обусловливающих Лоренцово поле, величину δ, соответствующую радиусу действия квази-магнитных сил. Если в формуле (6а) положить $A = \frac{4}{3}\pi$ и $\delta = 10^{-8}$ *см*, то для l_0 получается значение того же порядка, как и для δ, тогда как средние размеры „магнитных капель", определяемые формулой (8) при $L = 1$ *см* оказываются порядка 10^{-4} *см*.

В виду неразработанности этого вопроса, мы не будем останавливаться на нем подробней. Заметим лишь, что спонтанная электрическая поляризация может иметь место не только в случае твердых тел, но также и в случае многих дипольных жидкостей, будучи в последнем случае тесно связанной с явлением ассоциации. Это явление обычно связывается с представлением о соединении электрических диполей в астатические пары, или еще более сложные комплексы без результирующего электрического момента. Нам кажется, однако, более вероятным, что ассоциированные группы следует трактовать как области спонтанной поляризации, размеры которых постепенно уменьшаются по мере повышения температуры. Таким образом внутри отдельных групп мы имеем полярное расположение, тогда как неполярное расположение,

характеризует взаимоотношение между различными группами.

Любопытной особенностью сегнетовой соли, отличающей ее от ферромагнитных тел, является наличие, наряду с обычной точкой Кюри при температуре 25° С, второй „нижней точки Кюри" (по терминологии И. В. Курчатова) около температуры 16° С, вблизи которой аномальные диэлектрические свойства этого вещества исчезают. По-видимому, эта нижняя точка Кюри соответствует переходу сегнетовой соли из полярной модификации (выше 16° С) в неполярную (ниже 16° С). Более или менее удовлетворительное количественное описание этого перехода можно получить исходя из представления о том, что отдельные диполи воды (связанные с молекулами основного вещества сегнетовой соли по 4 на каждую) соединяются друг с другом в астатические пары Таким образом переход из неполярной формы (ниже 16° С) в полярную (выше 16° С) схематизируется как своего рода диссоциация двухатомного газа (причем роль атомов играют молекулы воды, а роль молекул — астатические пары). Присутствие электрического поля должно очевидно сдвигать равновесие в сторону повышения степени диссоциации (так как ориентация отдельных диполей сопровождается уменьшением свободной энергии), так что при бесконечно сильных полях диссоциация была бы полной при любой температуре. Получаемая из этих соображений зависимость поляризации P от поля (внешнего) E и температуры выражается обычной формулой Ланжевена:

$$P = N_1 p \left(\operatorname{cotg} \operatorname{h} a - \frac{1}{a}\right), \quad \left(a = \frac{pE}{kT}\right), \tag{11}$$

где N_1 обозначает число свободных диполей. Это число связано с числом N_2 сдвоенных диполей (т. е. астатических пар, не принимающих участия в поляриза-

ции) соотношениями $2N_2 + N_1 = N$ (общее число диполей) и

$$\frac{N_1^2}{N_2^2} = \frac{Z_1^2}{Z_2},$$

где Z_1 и Z_2 — статистические интегралы вида

$$Z = \int e^{-\frac{W}{KT}} d\gamma,$$

распространенные по фазовому пространству соответствующих частиц (W — энергия). В рассматриваемом случае мы имеем, оставляя в стороне кинетическую энергию

$$Z_2 = V \text{ и } Z_1 = V \int_0^{\pi} e^{a\cos\theta} \sin\theta d\theta = 2V\frac{\sin h a}{a},$$

где V объем тела, и следовательно

$$\frac{N_1^2}{N_2^2} = \text{const } V\frac{\sin h a}{a}. \qquad (11a)$$

При более точном подсчете (учитывающем кинетическую энергию поступательного и вращательного движения) const заменяется множителем, пропорциональным $T^{3/2}$, который однако не играет существенной роли.

Зависимость P от E и T, определяемая формулами (11) и (11а), находится в качественном согласии с результатами измерений Курчатова и его сотрудников. Не подлежит однако сомнению, что соединение дипольных молекул H_2O в „астатические пары“ представляет собой лишь грубую схематизацию фактического перехода сегнетовой соли из полярной в неполярную форму.

Заметим, что аналогичный переход имеет место, повидимому, в случае льда при температурах, лежащих вблизи температуры плавления. Если приведенная выше (§ 1) модель воды соответствует действительности, то вода (жидкая) имеет полярное строение. Последнее сохраняется при отвердевании (т. е. при переходе из кварцеоб-

разной в тридимитообразную форму), вследствие чего лед сохраняет высокую диэлектрическую постоянную воды. Резкое уменьшение диэлектрической постоянной льда при дальнейшем понижении температуры (ниже — 2°С) можно было бы объяснить также возрастанием вязкости. Если, однако, последнее объяснение верно, то при замерзании воды и охлаждении льда в постоянном электрическом поле поляризация его должна сохранять более высокое значение, чем то, которое получилось бы при повышении температуры для той же самой напряженности поля.

III. ТЕПЛОВОЕ ДВИЖЕНИЕ В ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ; ВЯЗКОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

§ 1. Тепловое движение в простых (одноатомных) жидкостях и теория вязкости. Тепловое движение частиц жидкости считается обычно более сходным с тепловым движением частиц газа, нежели частиц твердого тела. Неправильность этого представления явствует хотя бы из того обстоятельства, что у металлов и у других простых тел (напр. благородных элементов) теплоемкость почти не меняется при плавлении, сохраняя значение близкое к 6 калориям на грамм-атом, в согласии с законом Дюлонга и Пти. В случае твердых металлов этот закон выводится теоретически из представления о колебательном движении атомов около некоторых средних положений равновесия. Мы должны, следовательно допустить, что и в случае жидких металлов тепловое движение атомов имеет в основном такой же самый колебательный характер. Текучесть жидкостей нисколько не противоречит этому представлению (вспомним, что в макроскопической гидродинамике бесконечно близкие частицы остаются всегда бесконечно близкими). Не противоречит ему и способность жидкостей к взаимной диффузии. Она свидетельствует лишь о том, что наряду с коле-

бательным движением атомы жидкости могут совершать и поступательное движение, которое можно представлять себе как перескок от одного (временного) положения равновесия к соседнему*).

Не вникая в детали этого процесса, мы можем легко определить основные его характеристики, а именно среднюю продолжительность колебания каждого атома около одного и того же положения равновесия и среднее расстояние δ от одного подобного положения к соседнему.

Что касается этого расстояния, то оно, очевидно, должно иметь такой же порядок величины, как и среднее расстояние между соседними атомами. Время же τ можно приблизительно определить по формуле

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{U}{kT}}, \tag{1}$$

где τ_0 представляет собой период колебаний, а U — максимальное изменение потенциальной энергии при переходе от одного равновесного положения к соседнему, т. е. разность между потенциальной энергией в минимуме (временном положении устойчивого равновесия) и в максимуме (т. е. на „водоразделе“ между двумя положениями устойчивого равновесия).

Формулу (1) можно вывести из различных соображений. Она была впервые получена мной для продолжительности пребывания атома в адсорбированном состоянии на поверхности, с которой его связывает (в покоящемся состоянии) энергия адсорбции. Наиболее простой хотя и нестрогий вывод ее сводится к следующему. — Вероятность пребывания атома в некотором состоянии с энергией W пропорциональна выражению $e^{-\frac{W}{\kappa T}}$. С другой стороны эта вероятность должна быть очевидно пропорциональной (средней) длительности пребывания его в этом

*) Это представление было развито мной в 1926 г. См. [21] и [24].

состоянии. Сравнивая два состояния (или вернее, два интервала состояний) с энергиями W_1 и W_2, мы получаем таким образом следующее соотношение между соответствующими длительностями

$$\frac{t_2}{t_1} = e^{-\frac{W_2 - W_1}{kT}} \qquad (1a)$$

Если под состоянием 1 подразумевать состояние связанности с некоторым положением равновесия (потенциальная энергия $W_1 = 0$), а под состоянием 2 — состояние перехода от одного положения равновесия через „гору" потенциальной энергии $W_2 = U$, и если далее время перехода через эту гору t_2 отождествить с периодом колебаний τ_0, то для времени $t_1 = \tau$ получается формула (1). Заметим, что согласно этой формуле среднее число колебаний, совершаемых атомом около одного и того же положения равновесия, равно множителю $e^{\frac{U}{kT}}$.

Развиваемое нами представление о тепловом движении атомов жидкости является своего рода синтезом обычного представления о колебательном движении атомов в твердом теле и о поступательном движении их в газе. Первое получается в пределе при $U = \infty$, а второе — в пределе при $U = 0$. В последнем случае время τ_0 сводится к средней длительности свободного пробега, тогда как расстояние δ может быть определено как средняя длина этого пробега. Это определение согласуется с обычным определением длины свободного пробега атомов газа

$$l = \frac{1}{sn},$$

где s — площадь поперечного сечения атома, а n — число атомов в единице объема. В случае конденсированного тела (напр. жидкости при температуре выше критической) $n \sim \frac{1}{\delta^3}$ и $s \cong \delta^2$, так что

$$l \cong \delta.$$

Средняя скорость перемещения атомов в жидкости равна

$$v = \frac{\delta}{\tau} = \frac{\delta}{\tau_0} e^{-\frac{U}{kT}} = v_0 e^{-\frac{U}{kT}}. \qquad (2)$$

Полагая $\delta_0 = 10^{-8}$ *см.* и $\tau_0 = 10^{-13}$ *см*, получаем $v_0 \cong$ $\cong 10^5$ *см/сек.* Такова по порядку величины истинная скорость теплового движения частиц при обычных температурах.

Таким образом скорость перемещения v вообще говоря, гораздо меньше скорости теплового движения, стремясь к ней лишь в пределе $T = \infty$.

Выражение

$$D = \frac{\delta^2}{6\tau} = \frac{1}{6} v \delta \qquad (2a)$$

можно определить, как коэффициент диффузии атомов жидкости в ней самой. Легко видеть, что в случае газа это выражение переходит в обычную формулу для коэффициента диффузии $D = \frac{1}{3}\bar{l} \cdot \bar{v}$ (если воспользоваться формулой Клаузиуса $e^{-\frac{x}{l}}$ для вероятности пробега, превышающего x и вычислить среднее значение $\overline{x^2}$, которое оказывается равным $2l^2$).

Если один из атомов жидкости движется по отношению к окружающим со средней скоростью u в каком-либо определенном направлении, то он испытывает противодействие, которое можно рассматривать, как силу трения пропорциональную u, т. е. равную $-f \cdot u$, где f — коэфициент пропорциональности (так называемый коэффициент трения). Этот коэффициент связан с коэффициентом диффузии соотношением

$$Df = kT, \qquad (3)$$

которое было впервые установлено Эйнштейном для Броуновских частиц, взвешенных в жидкости. В последнем

случае коэффициент трения f может быть вычислен по формуле Стокса

$$f = 6\pi\eta\, a, \tag{3a}$$

где η — коэффициент внутреннего трения жидкости, а a — радиус частицы (в предположении, что она имеет шаровидную форму). — Если атомы самой жидкости трактовать, как Броуновские частицы, то с помощью этой формулы, в связи с предыдущими, оказывается возможным вычислить коэффициент внутреннего трения или вязкости η. При этом для η получается следующее выражение

$$\eta = \frac{f}{6\pi a} = \frac{kT}{D\,6\pi a} = \frac{kT}{\pi a \delta^2},$$

т. е.

$$\eta = \frac{\tau_0 kT}{\pi a \delta^2} e^{-\frac{U}{kT}}. \tag{4}$$

Это выражение в основных чертах правильно характеризует как зависимость коэффициента вязкости жидкостей от температуры, так и его абсолютную величину.

В нижеследующей таблице приведены значения η для ртути при различных температурах от — 20° до 300°C, причем для каждого интервала вычислены значения U (в б. колориях на моль) и $\frac{\tau_0}{a\delta^2}\left(\times 10^{-11}\right)$.

$t°$ C	— 20	0	50	100	200	300
U	0,0186	0,0169	0,014	0,0122	0,0101	0,0093
η	1,21	1,23	1,34	1,43	1,41	
$\frac{\tau}{a\delta^2}\times 10^{-11}$	1,55	1,53	1,32	1,14	1,11	

Энергия U оказывается, следовательно, равной, примерно, утроенной теплоте плавления ртути (0,57 б. к./моль).

Полагая далее $a \cong \delta = 10^{-8}$ *см.*, получаем $\tau_0 \cong 10^{-13}$ *см.*, т. е. опять-таки значение правильного порядка величины.

Формула (4) применима лишь к простым (одноатомным) жидкостям. В случае воды, напр., она дает для U значения, меняющиеся в пределах от 5,7 до 3,6 б. калорий на моль (между $t^\circ = -9{,}3$ и 100°C), тогда как коэффициент $\frac{\tau_0}{a\delta^2}$ меняется в том же температурном интервале от $6 \cdot 10^7$ до $7{,}2 \cdot 10^8$ (что, помимо всего, соответствует слишком малым значениям τ_0). Несколько лучшие результаты получаются для расплавленных солей; напр. в случае KNO_3, если трактовать молекулы, как простые атомы, формула (4) дает $U = 5{,}4$ б. кал/моль (теплота плавления $= 8$) и $\frac{\tau_0}{a\delta^2} = 1{,}34 \cdot 10^{10}$.

§ 2. „Твердость" жидкостей и новый вывод формулы для коэффициента вязкости. Отличительной чертой жидкого состояния считается его текучесть, т. е. отсутствие определенной формы. Неправильность этого представления явствует хотя бы из того обстоятельства, что „переохлажденные жидкости", которыми являются аморфные твердые тела, обладают вполне реальной твердостью. Эта „твердость" отнюдь не лишает их текучести; однако, вязкое течение аморфных твердых тел (стекол) под влиянием деформирующих внешних сил происходит столь медленно, что оно ускользает от непосредственного наблюдения. Отсюда видно, что „твердость" и „текучесть" не являются взаимно исключающимися свойствами, но могут сочетаться в одном и том же теле. Эта идея была впервые высказана Максвеллем в его „вязко-упругой" теории твердых тел, которая резюмируется следующей формулой:

$$P = Kx + \eta \frac{dx}{dt}. \qquad (5)$$

Здесь x обозначает элемент деформации тела (например растяжение или сдвиг), а P соответствующее напряжение (растягивающее или скалывающее усилие); K пред-

ставляет собой модуль упругости (или сдвига), а η — коэффициент вязкости.

Наряду с Максвеллевской формулировкой возможна и несколько отличная формулировка, выражаемая уравнением

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{K}\frac{dP}{dt} + \frac{1}{\eta}P. \tag{5а}$$

Согласно этому уравнению деформация слагается из двух частей—упругой и вязкой, тогда как согласно формуле (5) из соответствующих двух частей складывается результирующее усилие.

Если в формуле (5) положить $P = 0$, то для зависимости деформации x от времени получается следующее выражение

$$x = x_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \tag{6}$$

характеризующее процесс „релаксации“, причем время релаксации определяется формулой

$$\tau = \frac{K}{\eta}. \tag{6а}$$

Совершенно аналогичный результат получается согласно уравнению (5а), если положить в нем $x = \text{const}$ (релаксация напряжения при данной деформации).

В том случае, когда деформация упруго-вязкого (или „твердо-текучего“) тела очень быстро возрастает с временем, т. е. когда второй член в правой части формулы (5) становится очень большим, напряжение P может превысить предел прочности тела, причем в этом случае последнее разрывается, т. е. ведет себя как хрупкое тело. То же самое тело при медленном возрастании деформации может „течь“ не разрываясь, подобно жидкости („пластичное“ тело).

Мы видим, таким образом, что понятие текучести имеет относительный смысл, будучи обусловлено скоро-

стью течения, т. е. обнаруживается лишь при сравнительно медленном возрастании деформации. То же самое, однако, можно сказать и о понятии твердости: последняя, в противоположность первой, может обнаруживаться лишь при достаточно быстром изменении деформации.

Эти соображения могут быть уточнены, если рассматривать не монотонный процесс одностороннего изменения деформации (или напряжения), но колебательный процесс, с определенным периодом τ'. При этом вопрос о разрыве тела отпадает, если ограничиваться достаточно малыми деформациями (или усилиями), так что тот или иной характер поведения тела—„твердый“ (т. е. упругий—по отношению к изменению формы) или „жидкий“ (т. е. текучий или вязкий) всецело определяется соотношением между периодом колебаний τ' и временем релаксации τ. А именно при $\tau' \gg \tau$ (т. е. при достаточно медленных колебаниях) тело ведет себя как жидкое (текучее), а при $\tau' \ll \tau$—как твердое (упругое) *).

Все выше сказанное применимо очевидно не только к аморфным „твердым“ телам, но в равной мере и к аморфным „жидкостям“. Между телами обоих типов существует на самом деле лишь количественная разница, которая сводится к малости времени релаксации последних по сравнению с первыми. Представляется при этом совершенно естественным полагать, что упругие свойства (т. е. модули растяжения или сдвига) имеют в обоих случаях примерно одни и те же значения, и что различие времен релаксации обусловливается практически всецело различием в величине вязкости. Эта точка зрения подтверждается тем обстоятельством, что вязкость аморф-

*) Этими соображениями объясняется возможность распространения поперечных сейсмических волн через толщу земного шара, несмотря на то обстоятельство, что внутренние его части находятся по всей вероятности в расплавленном состоянии.

ных твердых тел весьма быстро убывает с повышением температуры, в особенности около таммановской „температуры размягчения“ T_g, где коэффициент вязкости резко падает от примерно 10^{13} до 10^7, в то время, как упругие свойства остаются практически неизменными (см. монографию П. П. Кобеко).

Мы можем, следовательно, рассматривать жидкости, как твердые аморфные тела с чрезвычайно маленькой вязкостью (т. е. чрезвычайно большой текучестью); поэтому упругие их свойства могут полностью обнаружиться лишь в случае чрезвычайно быстрых колебаний.

В частности, напр., мы можем утверждать, что в жидкостях, так же, как и в твердых телах, могут распространяться не только продольные, но и поперечные звуковые волны достаточно высокой (фактически ультразвуковой) частоты $\nu' = \frac{1}{\tau'}$, превышающей обратное значение времени релаксации τ для упругих сдвигов. Таким образом тепловое движение в расплавленном теле может описываться совершенно таким же образом, как и в твердом, т. е. как результат суперпозиции Дебаевских упругих волн—продольных и поперечных, с той лишь разницей, что в спектре поперечных колебаний срезается длинноволновая часть, соответствующая периодам колебаний, большим нежели время релаксации.

Время релаксации τ, введенное нами в настоящем параграфе при помощи формулы (6а), должно, по крайней мере по порядку величины, совпадать с средней длительностью оседлого существования частиц, т. е. с временем $\tau = \tau_0 e^{\frac{U}{kT}}$, в течение которого они колеблются около одного и того же положения равновесия (ср. предыдущий параграф *).

*) Напомним, что в случае газа время релаксации близко к длительности свободного пробега частиц.

Мы приходим таким образом к следующей формуле для коэффициента вязкости:

$$\eta = K\tau_0 e^{\frac{U}{kT}}. \qquad (7)$$

Эта формула весьма близка к выведенной ранее формуле (4) и с теоретической точки зрения должна считаться лучше обоснованной и притом более общей (т. е. применимой не только к одноатомным, но и к более сложным жидкостям). Любопытно отметить, что она оказывается применимой даже к газам, если под K подразумевать модуль упругости (или всестороннюю сжатия), численно равный, как известно, давлению газа p. Так как при этом $U = 0$, то формула (7) сводится к следующей

$$\eta = p\tau_0,$$

причем под τ_0 следует подразумевать длительность свободного пробега. Полагая $p = \frac{1}{3} nmv^2$, где m масса одной частицы и $v\tau_0 = l$ (l=длина свободного пробега), получаем

$$\eta = \frac{1}{3} nmvl = D\varrho$$

($\varrho = nm$ — плотность), что совпадает с обычным вараженим для коэффициента вязкости газов, выводящимся в кинетической теории *).

Так как модуль K практически не зависит от температуры, то зависимость η от T, определяемая формулой (7), должна полностью отображаться множителем $e^{\frac{U}{kT}}$. Этот результат хорошо согласуется с числовым материалом, собранным для большого числа жидкостей Андра-

*) Заметим, что формула (4) получается из (7), если положить в последней $K = p = nkT = \frac{kT}{a\delta^3}$, т. е. если упругость жидкости трактовать как упругость сильно сжатого идеального газа.

де [22]. Для энергии U при этом, по прежнему, получаются значения, близкие к теплоте плавления. Что же касается постоянной $K\tau_0$, то теоретические значения ее оказываются примерно раз в 100 больше экспериментальных, если воспользоваться обычными значениями для K $\left(K \cong 10^{11} \frac{дин}{см^2}\right)$ (и для τ_0 (10^{-13} сек.).

Причину этого расхождения мне покамест не удалось установить. Возможно, что она зависит, по крайней мере отчасти от неправильного отождествления времени „перескока“ (от одного положения равновесия к соседнему) с временем полного колебания τ. Главная причина однако, кроется, по всей вероятности, в том обстоятельстве, что сложные молекулы в отношении своего перемещения, так же как и в отношении своих колебаний, ведут себя не столь просто, как одноатомные частицы.

§ 3. Связь вязкости жидкостей со скоростью кристаллизации. Рекристаллизационные процессы. Энергия U, определяющая зависимость времени релаксации от температуры, должна проявляться, помимо вязкости, еще в одном явлении, а именно в скорости кристаллизации жидкости. Хотя процесс кристаллизации может иметь место лишь при достаточно низких температурах, однако, скорость его (т. е. линейная скорость, с которой перемещается граница жидкость—твердое тело), как известно, убывает с понижением температуры. Таким образом, усиливая стремление жидкости к кристаллизации, понижение температуры вместе с тем препятствует этой кристаллизации, вызывая при благоприятных условиях переход в твердое аморфное состояние.

Влияние температуры на скорость кристаллизации весьма сходно с влиянием ее на скорость химических реакций и легко объясняется при помощи классической теории активации, если принять, что переход частицы (атома) из жидкой фазы в твердую (кристаллическую)

происходит через промежуточный этап, требующий увеличения энергии на некоторую величину U' („теплота активации"). Энергия выделяющаяся при переходе из этого промежуточного состояния в твердое, равна сумме U' и скрытой теплоты кристаллизации Q. При таких условиях скорость кристаллизации должна быть пропорциональна выражению $e^{-\frac{U}{kT}}$.

Эта энергия активации должна быть, как нетрудно убедиться, тождественна с энергией U, которая фигурирует в формуле $\eta = Ae^{\frac{U}{kT}}$. В самом деле, U можно рассматривать как энергию активации при переходе частицы жидкости из одного положения равновесия в соседнее положение равновесия в той же жидкости. Естественно предположить, что эта энергия совпадает с энергией U', которая необходима для перехода из положения равновесия в жидкости к положению равновесия на поверхности прилежащего кристалла того же самого вещества.— Отсюда следует, что (линейная) скорость кристаллизации какого-либо вещества при температурах, не превосходящих нормальную температуру отвердевания, т. е. вообще говоря, в случае переохлажденных жидкостей, должна быть обратно пропорциональной коэффициенту вязкости последних. Этот результат относится не только к одному и тому же веществу при различных степенях переохлаждения, но также и к различным веществам при соответственных температурах (причем различные вещества характеризуются различными значениями энергии U).

Кинетика процесса кристаллизации, поскольку он определяется наличием определенной энергией активации, должна быть совершенно сходной с кинетикой процессов рекристаллизации, т. е. образованием новых кристаллов в пластически деформированном теле. Как известно, скорость подобных процессов необычайно резко зависит от температуры, — в гораздо более резкой степени, чем это

можно было бы ожидать, исходя из величины теплового эффекта, т. е. скрытой теплоты рекристаллизации (Q). В действительности, однако, эта теплота не имеет никакого значения для скорости рекристаллизации. А именно, последняя должна быть пропорциональна выражению $e^{-\frac{U}{kT}}$ где U обозначает по прежнему энергию активации для исходного кристаллического элемента, т. е. работу, которую должен затратить атом для того, чтобы оторваться от какого-нибудь положения равновесия и перейти к соседнему—в том же самом или в другом элементе.

Так как энергия активации может быть очень велика по сравнению с энергией рекристаллизации Q, то зависимость скорости рекристаллизационного процесса от температуры может быть выражена весьма резким образом*).

§ 4. Диффузия в твердых (кристаллических) телах. Так же, как и в случае жидкостей, энергия U, характеризующая температурную зависимость скорости рекристаллизации, должна характеризовать также, перемещение атомов в кристаллическом теле. Обычное представление о том, что в кристаллическом теле атомы колеблются около одних и тех же неизменных положений равновесия и таким образом не могут перемещаться по объему всего тела, не соответствует действительности. Оно опровергается фактом наличия диффузии в твердых телах. Особенно показательны в этом отношении опыты Хэвеши [23], который исследовал диффузию в хлористом свинце ($PbCl_2$) радиактивного изотопа свинца (RaB). При этом ему удалось показать, что зависимость коэффициента диффузии от температуры определяется формулой вида

$$D = D_0 e^{-\frac{U}{kT}}. \qquad (8)$$

*) Этими соображениями объясняется возрастание скорости рекристаллизации с увеличением наклепа.

Эта формула совпадает с той, которая была найдена нами выше при рассмотрении диффузии атомов жидкости; а именно подставляя в (2а) выражение (1) для τ получаем:

$$D = \frac{\delta^2}{6\tau_0} e^{-\frac{U}{kT}},$$

так что коэффициент D_0 оказывается в этом случае равным

$$D_0 = \frac{\delta^2}{6\tau_0}. \qquad (8а)$$

Изложенная в § 1 теория диффузии в жидкостях основана на представлении о том, что каждый атом совершает от поры до времени элементарное перемещение δ более или менее независимо от своих соседей. В противоположность этому, Хэвеши полагает, что в кристаллическом теле, где каждому атому присвоено определенное положение равновесия в каком-нибудь узле пространственной кристаллической решетки, процесс перемещения осуществляется путем одновременной перестановки двух соседних атомов, которые как бы обмениваются своими местами (Platzwechsel).

Этим обеспечивается сохранение правильности кристаллической структуры, несмотря на перемещение атомов; нарушение правильности ограничивается лишь относительно чрезвычайно коротким промежутком времени, требующимся для „пересаживания“ двух каких-либо соседних атомов.

Диффузия, путем „обмена местами“, происходит также в твердых растворах изоморфных кристаллов как простых веществ (металлов), так и сложных (солей), напр, при замещении ионов Na ионами K в кристаллах NaCl. При этом скорость диффузии определяется во всех случаях той же самой формулой (8).

Возможно, что и в случае жидкостей—поскольку они также обладают зародышевым кристаллическим строе-

нием,—процесс диффузии осуществляется путем таких „парных пересаживаний". Мы увидим, однако, в следующей главе, что в ряде других случаев перемещение атомов (и в особенности ионов) не только в жидкостях, но и в кристаллических телах имеет рассмотренный выше индивидуальный характер.

Заметим, что в опытах Хэвеши коэффициент диффузии атомов свинца возрастал от ничтожно малого значения $D = 8 \cdot 10^{-8}$ *см*²/сутки $= 10^{-13}$ *см*²/*сек* при температуре в 20° С до сравнительно высокого значения $D = 2{,}7 \cdot 10^{-2}$ *см*²/сутки $= 3 \cdot 10^{-7}$ *см*²/*сек* при T 300° С (т. е. следовательно, в три миллиона раз при повышении абсолютной температуры в два раза). Отсюда по формуле (8) находим $U = 15$ б. кал./моль и $D_0 = 9 \cdot 10^{-2}$ *см*²/*сек*. Заметим для сравнения, что скрытая теплота плавления $PbCl_2$ равна 5,91 б. кал./моль. Если далее воспользоваться формулой (8а) для D_0 и положить в ней δ равным расстоянию между соседними атомами *Pb* в кристалле $PbCl_2$ ($\delta = 5 \cdot 10^{-8}$ *см*), то для времени τ_0 получается $2{,}3 \cdot 10^{-13}$ сек., т. е. значение правильного порядка величины [24].

Наряду с только-что рассмотренной нормальной диффузией в смешанных кристаллах наблюдается в некоторых случаях аномально быстрая диффузия, так назыв. „перфузия", которая сводится к почти внезапному удалению из некоторого объема (порядка 1 микрона) очень большого числа атомов одного из компонентов (например цинка из сплава меди с цинком). При этом место вытесняемых атомов (цинка) занимают атомы другого компонента (меди), так что вместо одной фазы получаются две различные фазы, из которых одна беднее, а другая богаче в смысле содержания одного из компонентов.

Кинетика подобных процессов в настоящее время еще не выяснена. Повидимому, однако, их нужно трактовать следующим образом. При известной температуре твердый раствор данного состава (скажем 20% Zn + 80°Cu)

становится неустойчивым и стремится распасться на 2 фазы, могущие находиться в равновесии по отношению друг к другу и отличающиеся друг от друга одна большим, а другая меньшим содержанием одного из компонентов. Этот распад совершается путем „пересаживания" атомов обоих компонентов, но не парного как в случае обыкновенной диффузии, а коллективного, в котором одновременно участвует множество пар—например соседние атомы различного сорта, расположенные с обеих сторон от некоторой плоскости. Коллективный характер этого процесса существенным образом видоизменяет его развитие (по сравнению с обыкновенной диффузией), обусловливая, благодаря большой энергии, которая при этом освобождается, продолжение его в той же коллективной форме*). Таким образом, вместо беспорядочного и медленно идущего процесса диффузионного типа, получается процесс замещения, имеющий характер взрывной волны, которая может распространяться с очень большой скоростью и которая сводится к продвижению путем последовательных пересаживаний атомов разного сорта в противоположные стороны. Этот процесс наблюдается в форме внезапного появления („простреливания") кристаллика новой фазы в объеме исходной фазы.

§ 5. Соотношение между вязкостью и пластичностью кристаллических тел. Мы не будем углубляться здесь в кинетику фазовых превращений и вернемся к вопросу о вязкости, но уже не жидких („аморфных") тел, а тел кристаллических.

Поскольку процесс диффузии в кристаллах сводится не к перемещению отдельных атомов, как это, повидимому, имеет место в случае жидкостей, но лишь к попарному пересаживанию соседних атомов,—теория вязкости,

*) Подобно тому, как это имеет место в случае химических реакций цепного типа.

изложенная в §§ 1 и 2, к кристаллическим телам неприменима.

В случае монокристаллов мы должны, повидимому, отказаться от самого понятия о *вязком течении* в том смысле, в каком оно применяется к жидкостям, где оно предполагает непрерывное изменение скорости движения атомов от одного слоя к соседнему (в направлении перпендикулярном к направлению движения).

„Течению" жидкостей соответствует в случае кристаллов так наз. „*пластическая деформация*", которая отличается от обычного течения следующими свойствами.

Во-первых, пластическая деформации имеет *кристаллографически-ориентированный* характер, т. е. осуществляется в форме неупругих сдвигов, происходящих вдоль определенных кристаллографических плоскостей (напр. 110) и притом по определенным кристаллографическим направлениям. Обычно эти плоскости и направления характеризуются максимальной густотой расположения атомов.

Во-вторых, пластическая деформация является *прерывной как в пространстве, так и во времени*. Иными словами, она осуществляется в виде последовательного ряда отдельных элементарных сдвигов, которые представляют собою как бы законченные акты, отделенные друг от друга сравнительно длительными паузами, и которые происходят не в одной и той же плоскости, но в ряде (параллельных) плоскостей, отделенных друг от друга слоями во много тысяч и даже десятков тысяч атомов, и *притом имеют* (по крайней мере приблизительно) *одну и ту же величину*. Эта своеобразная прерывность или „квантовость" пластической деформации монокристаллов обнаруживается лишь в том случае, когда они подвержены очень *слабым* скалывающим усилиям (связанным обычно с односторонним растяжением или сжатием). При этом, как показывают опыты

Иоффе, Обреимова, Классен и ряда других лиц, изучавших этот вопрос в Физ.-Техн. Ин-те в течение последних 10 лет, величине скалывающего усилия прямо пропорционально число элементарных сдвигов в единицу времени, тогда как величина этих сдвигов мало зависит от величины усилия, обусловливаясь главным образом температурой, а именно возрастая с повышением последней.

При достаточно малых усилиях (порядка нескольких десятков грамм на $мм^2$) элементарные сдвиги могут быть отделены друг от друга паузами, достигающими нескольких минут. Наоборот, в случае значительных усилий они следуют друг за другом столь быстро, что практически сливаются в квази-непрерывное течение.

В технике принято характеризовать пластические свойства твердых тел некоторой минимальной величиной скалывающего усилия—так называемым „пределом упругости", при котором появляется заметная неупругая, или пластическая деформация. Этот технический предел упругости составляет при обычных температурах несколько килограммов на кв *мм*, довольно быстро уменьшаясь с повышением температуры. Однако, физическое исследование механизма процессов пластической деформации (при помощи рентгенографических, поляризационно-оптических и других методов) показывает, что эта технически очень важная величина, не имеет реального физического содержания. Процесс пластической деформации, по крайней мере в случае монокристаллов, начинается при сколь угодно малых усилиях, причем величина усилия определяет лишь скорость деформации. Технический предел упругости представляет собой лишь ту величину скалывающего усилия, при которой эта скорость становится непосредственно доступной, так сказать, невооруженному глазу. Изучение пластической деформации в этой технической области не представляет собой большого научного интереса, так как прерывность ее

здесь совершенно смазывается, и так как кроме того процесс чрезвычайно усложняется прогрессирующим дроблением кристалла и связанным с этим упрочнением.

Удовлетворительной теории пластической деформации, которая была бы способна объяснить хотя бы качественно ее прерывный характер, в настоящее время не существует, и я потому не буду останавливаться на рассмотрении различных соображений, которые могут быть высказаны по этому поводу.

Приводя вышеизложенные факты, я хотел лишь установить связь между явлениями вязкости, обнаруживающимися при течении жидкостей и аморфных тел с одной стороны и явлениями пластической деформации в случае тел кристаллических—с другой. Принимая во внимание тот факт, что число элементарных сдвигов в единицу времени пропорционально скалывающему усилию, а величина этих сдвигов от него не зависит, мы приходим к заключению, что вязкое течение можно рассматривать как предельную форму пластической деформации при бесконечной малости отдельных сдвигов, а также разделяющих их промежутков в пространстве (толщина слоев) и времени (пауз).

С этой точки зрения легко себе представить, что эмбриональное микрокристаллическое строение, которое мы вынуждены приписывать, если не всем, то, во всяком случае, многим жидкостям, ни в какой мере не противоречит их текучести. Как уже указывалось выше, противопоставление текучести и твердости имеет лишь относительный смысл, обусловливаясь относительной величиной времени колебаний (в случае колебательного процесса) и времени релаксации.

В предыдущем вопрос о пластической деформации трактовался таким образом, как если бы уже самые ничтожные силы способны были вызвать элементарные сдвиги, хотя и следующие друг за другом с очень большими

паузами. Это положение нельзя, однако, считать вполне обоснованным и не исключена возможность существования у кристаллических тел „истинного" предела упругости, т. е. минимального скалывающего усилия, способного вызвать пластическую деформацию. В настоящее время можно быть уверенным лишь в том, что этот истинный предел упругости—по крайней мере для некоторых особенно слабых кристаллографических плоскостей и направлений—в несколько сот раз меньше технического, составляя не более нескольких десятков грамм на кв. мм.

Для того, чтобы вызвать скольжение кристалла вдоль плоскости или по направлению отличных от наиболее слабых (наиболее густо усаженных атомами) понадобилось бы, быть может, гораздо более значительное минимальное усилие. Этот вопрос не представляется возможным решить экспериментально, так как кристалл начинает течь по линии наименьшего сопротивления как только скалывающие усилия становятся достаточными для этого.

С теоретической точки зрения существование минимального скалывающего усилия, т. е. истинного предела упругости, является вполне допустимым. Заметим, что это явление можно было бы рассматривать, как аналог статического трения при соприкосновении двух твердых тел, прижатых друг к другу. В последнем случае, как известно, существует некоторое минимальное тангенциальное усилие, пропорциональное прижимающей силе, которое необходимо для того, чтобы одно тело „поехало" по другому. В случае пластического скольжения (сдвига) двух частей кристалла по отношению друг к другу роль прижимающей силы играет сцепление соприкасающихся частей.

В 1926 г. мной была сделана попытка развития количественной теории предела упругости, основанная на следующих простых соображениях [25]. Представим себе две пилы I и II с одинаковыми зубцами, которые прижима-

ются друг к другу (так что зубцы одной входят в промежутки между зубцами другой) нормальной силой P. Спрашивается, какова должна быть минимальная тангенциальная сила f, необходимая для того, чтобы одна пила поехала по другой (в предположении отсутствия обычного макроскопического трения)?

Необходимое условие для начала скольжения заключается очевидно в нормальном перемещении II на высоту зубца (h) при одновременном продольном перемещении на половину длины зубца (l). Приравнивая требуемую для этого работу $f\frac{l}{2}$ увеличению потенциальной энергии пилы II по отношению к I Ph, получаем:

$$f=\frac{2h}{l}P. \tag{9}$$

Коэффициент $\frac{2h}{l}$ играет таким образом роль „угла трения“ (или вернее тангенса этого угла).

Отношение рассматриваемой модели к реальным условиям, характеризующим начало пластической деформации, весьма просто. А именно, поверхностные атомы можно трактовать как зубцы пилы; расстояние между этими зубцами равно, следовательно, расстоянию δ между соседними атомами. Что касается „высоты“ h, то она зависит от характера поверхностного поля довольно сложным образом.

Впрочем, для вычисления „предела упругости“ f мы должны знать лишь произведение этой высоты на силу P, т. е. увеличение потенциальной энергии U при продольном перемещении одной половины тела по отношению к другой на половину расстояния δ. Формула (9) принимает при этом следующий вид:

$$f=\frac{2U}{\delta}. \tag{9a}$$

Относя энергию U к одному атому и считая, что поверхность, приходящаяся на один атом, равна δ^2, мы можем

определить минимальное тангенциальное усилие, отнесенное к единице площади формулой $F = \frac{f}{\delta^2}$. Таким образом

$$F = \frac{2U}{\delta^3}. \tag{9b}$$

Сила F, следовательно, равна удвоенной энергии U, отнесенной к единице объема. Если считать, что $\frac{U}{\delta^3}$ имеет порядок величины скрытой теплоты плавления, то в случае металлов, напр. калия, для F получается значение порядка $5 \cdot 10^{10}$ *дин/см*^{2} или $5 \cdot 10^4$ *кг/см*^{2}, т. е. значение того же порядка величины, как и для теоретического предела прочности на разрыв.

Даже если мы допустим, что энергия U гораздо меньше, чем скрытая теплота плавления, представляется все же весьма затруднительным свести теоретический предел упругости к тем чрезвычайно малым значениям, которые наблюдаются на опыте.

§ 6. Строение реальных кристаллов. Расхождение между теорией и опытом в вопросе о пределе упругости имеет очевидно ту же причину, как и расхождение между ними в вопросе о пределе прочности (на разрыв). Малость технической прочности обычных образцов по сравнению с теоретической объясняется, как известно, наличием очень маленьких зародышевых трещинок, как на поверхности этих образцов, так и внутри них. Когда к телу приложено однородное растягивающее напряжение, то у краев трещинок получается перенапряжение, вызывающее увеличение этих трещинок, т. е. постепенный разрыв тела при сравнительной малости среднего значения напряжения по всему кристаллу.

Вопрос о происхождении этих трещинок и о факторах, определяющих их размеры, в настоящее время еще не выяснен. Образование их соответствует, повидимому, какой-то внутренней неустойчивости идеального

кристалла, обладающего совершенно правильной структурой, неустойчивости, сущность которой можно будет уяснить себе, вероятно, лишь исходя из соображений квантовой механики. Не останавливаясь на изложении этих — покамест еще совершенно неразработанных соображений, заметим лишь, что существование указанной неустойчивости подтверждается неспособностью совершенно чистых веществ образовывать при выделении из раствора или кристаллизации из расплава очень больших кристаллов.

Присоединение к чистому веществу, напр. NaCl, ничтожного количества какой-либо неизоморфной примеси (напр. $BaCl_2$ в количестве сотых долей процента) способствует росту больших кристаллов. Вместе с тем оно вызывает резкое увеличение предела упругости (поскольку о последнем можно судить по рентгенографическим данным). Эти факты легко объясняются, если представить себе, что эмбриональные трещинки, которыми пронизан кристалл, заполняются частицами неизоморфной примеси (не „укладывающейся“ в решетку основного вещества), которые, таким образом, играют роль своего рода цемента.

Заметим, что представление о существовании подобных трещин или слабых мест (Lockerstellen) в реальном кристалле, было впервые высказано в 1926 г. Смекалем [26], который сделал из этого представления ряд подчас слишком далеко идущих выводов.

Годом позже Цвикки [27] предложил несколько отличную концепцию о „мозаичной структуре“ реальных кристаллов. Эта концепция сводится к представлению о наличии периодического изменения постоянной решетки (т. е. плотности) и других свойств кристалла на расстояниях, охватывающих тысячи и десятки тысяч междуатомных расстояний. Это представление нельзя, однако, считать сколько-нибудь обоснованным ни теоретически, ни экспериментально. Представление Смекаля является го-

раздо более правдоподобным и экспериментально обоснованным, хотя сколько-нибудь убедительного теоретического обоснования для него покамест также не существует.

IV. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ ТЕЛ.

§ 1. Электропроводность ионных кристаллов. Кристаллы солеобразных соединений вроде NaCl, $AgNO_3$ и т. д., которые обычно причисляются к диэлектрикам, обладают в действительности некоторой электропроводностью—совершенно ничтожной при низких и комнатных температурах, но весьма быстро возрастающей с повышением температуры. Эта электропроводность объясняется тем обстоятельством, что ионы не остаются закрепленными в определенных узлах кристаллической решетки, но могут перемещаться в ней примерно таким же образом, как и в жидкостях, т. е. путем „индивидуального" диффузионного движения, рассмотренного в § 1 предыдущей главы. В самом деле, второй тип диффузии, характерный для кристаллических тел и основанный на „обмене местами" между двумя соседними атомами или ионами, в случае совершенно одинаковых ионов (а только о них и может итти речь) не давал бы результирующего тока ни при каких условиях.

„Индивидуальное" перемещение ионов в кристалле может иметь место лишь в том случае, если эти ионы могут вырываться из узлов кристаллической решетки и более или менее продолжительное время перемещаться в „междоузлиях" (разумеется, деформируя при этом решетку в соответствующих местах). Мы должны таким образом представить себе, что небольшая часть ионов Na^+ напр. в кристалле NaCl, находится в диссоциированном состоянии, „бродяжничая", если можно так выразиться, в пространстве, образованном промежутками между „оседлыми" ионами, сидящими в узлах решетки

(или, вернее, колеблющиися около этих узлов). Это представление было впервые развито и обосновано А. Ф. Иоффе. Количественная теория его (данная мной в 1925 г. [21] весьма проста и сводится к следующему.

Если твердое тело находится в совершенно эвакуированном пространстве, то оно постепенно *испаряется*. Это означает, что атомы, образующие его поверхность, рано или поздно срываются со своих мест и улетают наружу.

Переходя к внутренним атомам (или ионам), мы должны допустить существование аналогичного процесса „диссоциации", причем, однако, в этом случае внешнее пространство заменяется пространством, образованным „междукристаллическими порами".

Диссоциированные атомы или ионы должны вести себя совершенно таким же образом, как и атомы жидкости, т. е. движение их должно представлять собой чередование более или менее длительного колебания около одного и того же „неправильного" положения равновесия и быстрого перескока из одного подобного положения в соседнее (т. е. из одной „поры" в соседнюю). Таким образом диссоциированный ион может путешествовать по всему кристаллу, пока он случайно не натолкнется на „свободное" место, оставленное ранее каким-либо другим ионом, которое он может занять. Этим последним актом, который можно назвать *ассоциацией*, заканчивается процесс, который соответствует непосредственному „обмену местами" (в смысле Хэвеши).

Необходимо далее отметить следующее существенное обстоятельство. — Обозначим через *A* пустое место или „дырку" кристаллической решетки. Окружающие эту дырку „связанные" (т. е. недиссоциированные) атомы (или ионы), могут подобно другим атомам, сорваться со своего места. При этом, однако, один из них может перейти не в соседнее междоузлие, а сесть на сво-

бодное место (т. е. как бы упасть в находящуюся рядом дырку), тем самым освобождая место в соседнем узле. Этот процесс можно проще всего описывать, как перемещение дырки в решетке.

Мы видим, таким образом, что тепловое движение в кристаллической решетке слагается из следующих процессов:

1. Колебание атомов около (правильного или неправильного) положения равновесия.

2. Диссоциация связанных атомов.

3. Перемещение диссоциированных атомов (в междоузлиях).

4. Соединение диссоциированных атомов с дырками (пустыми местами).

5. Перемещение дырок.

Если оставить в стороне колебательное движение, то мы получаем картину весьма сходную с картиной химического равновесия в двухатомном газе или еще лучше в растворе бинарного электролита. При этом „дырки" играют совершенно такую же роль, как и диссоциированные атомы. Аналогия между частично диссоциированным кристаллом и раствором бинарного электролита становится особенно полной, если вместо нейтральных атомов рассматривать ионы определенного знака (например ионы $\overset{+}{\mathrm{Na}}$ в случае кристалла NaCl, считая все ионы Cl связанными, как это и имеет место в действительности при неслишком высоких температурах). При таких условиях дырки, т. е. свободные места, оставленные диссоциированными ионами $\overset{+}{\mathrm{Na}}$ в решетке NaCl, если только они обладают некоторой подвижностью, должны вести себя совершенно таким же образом, как настоящие отрицательные ионы.

Степень диссоциации, т. е. отношение числа n' диссоциированных ионов $\overset{+}{\mathrm{Na}}$ (в единице объема) к общему

числу ионов n_0, может быть определена при помощи уравнения:

$$\alpha (n_0 - n') = \gamma n'^2,$$

где α обозначает вероятность диссоциации иона $\overset{+}{\mathrm{Na}}$ в единицу времени, а γ представляет собой коэффициент рекомбинации. Принимая во внимание, что $n' \ll n_0$ мы можем положить

$$\nu = \frac{n}{n_0} = \sqrt{\frac{\alpha n_0}{\gamma}}. \tag{1a}$$

Вероятность α равна очевидно обратному значению среднего времени τ пребывания иона в недиссоциированном состоянии. Обозначая период совершаемых им при этом колебаний через τ_0, а энергию диссоциации через U, мы можем, следовательно, положить

$$\alpha = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} e^{\frac{U}{kT}}. \tag{2}$$

Что касается коэффициента γ, то его можно приближенно определить следующим образом. Обозначим через ϱ то наименьшее расстояние между центром диссоциированного иона и центром дырки, при котором происходит их рекомбинация („эффективный диаметр"), а через L—путь проходимый ионом в междоузловом пространстве от момента диссоциации до момента ассоциации. Эффективное сечение иона $S = \pi\varrho^2$ описывает при этом объем SL. Средняя длина пути $\bar{L}$, соответствующая рекомбинации, определяется очевидно равенством

$$n' S\bar{L} = 1.$$

Этот путь $\bar{L}$ слагается из ряда элементарных перемещений от одной кристаллической поры к соседней, отстоящей от нее на расстоянии δ, которое по порядку величины равно расстоянию между соседними ионами $\overset{+}{\mathrm{Na}}$

в кристалле. Соответствующее элементарное время τ' может быть определено по обычной формуле

$$\tau' = \tau_0' e^{\frac{U'}{kT}},$$

где τ_0' представляет собой период колебаний диссоциированного иона около (неправильного) положения равновесия, а U'—работу, необходимую для того, чтобы переместить его до границы, отделяющей это положение от соседнего. Если скорость перемещения дырок мала в сравнении со скоростью перемещения диссоциированных ионов то, при учете рекомбинации, их можно трактовать, как неподвижные. Средняя скорость перемещения иона может быть вычислена по формуле:

$$v' = \frac{\delta}{\tau'} = \frac{\delta}{\tau_0'} e^{-\frac{U'}{kT}},$$

которая уже рассматривалась нами в § 1 предыдущей главы. Разделяя на нее средний пробег $\bar{L}$, мы получим время τ', соответствующее рекомбинации. Число рекомбинаций в единице объема и за единицу времени равно:

$$n' \cdot \frac{1}{\tau'} = \frac{n' v'}{\bar{L}} = n'^2 \frac{S\delta}{\tau'}, \tag{3}$$

откуда следует, что

$$\gamma = \frac{S\delta}{\tau'} = \frac{g}{n_0 \tau_0'} e^{-\frac{U'}{kT}},$$

где g обозначает численный коэффициент порядка 1 (произведение $S\delta$ равно по порядку величины объему, приходящемуся на 1 атом, т. е. $\frac{1}{n_0}$).

Подставляя (3) и (2) в (1а), получаем:

$$\frac{n'}{n_0} = \sqrt{\frac{\tau_0'}{g\tau_0}} e^{-\frac{U-U'}{2kT}}. \tag{4}$$

Мы можем перейти теперь к вычислению электропроводности кристалла NaCL, поскольку она обусловлена подвижностью диссоциированных ионов Na^+ и соответствующих им отрицательных дырок.

Зная коэффициент диффузии ионов $\overset{+}{Na}$

$$D' = \frac{\delta^2}{6\tau'},$$

легко вычислить их подвижность, т. е. среднюю скорость $\bar{v}' = \frac{F}{f'}$, которую они приобретают под действием внешней электрической силы $F = \varepsilon E$ (ε —заряд иона, E—электрическое поле) с помощью соотношения Эйнштейна

$$D'f' = kT,$$

которое уже рассматривалось нами в § 1 гл. III.

Плотность тока, образуемого движением ионов, выражается формулой:

$$i = n'\varepsilon\bar{v} = \frac{n'\varepsilon^2}{f'}E,$$

откуда следует, что соответствующая им часть электропроводности равна

$$\sigma' = \frac{n'\varepsilon^2}{f'}, \tag{5}$$

т. е.

$$\delta' = \frac{n_0\varepsilon^2\delta^2}{6\sqrt{g\tau_0\tau_0'}}\, e^{-\frac{U+U'}{2kT}} \tag{5а}$$

Что касается электропроводности, обусловленной подвижностью дырок, то для нее получается аналогичное выражение, в котором U' и τ_0' заменены величинами U'' и τ_0'', характеризующими энергию перехода связанного иона на соседнее пустое место и период колебания этого иона ($\tau_0'' \cong \tau_0$).

Прохождение электрического тока через ионный кристалл обычно связано с накоплением объемных зарядов у электродов. Это накопление вызывается, по всей вероятности, тем обстоятельством, что выделение иона на электроде или его нейтрализация (путем перескока электрона с иона или на ион) осуществляется лишь при наличии электрического поля достаточно большой интенсивности E_0, а отнюдь не „самопроизвольно", как это обычно принято думать. Накопление ионов у электрода происходит до тех пор, пока электрическое поле вблизи него не достигнет соответствующего критического значения.

Эта точка зрения (высказанная мной еще в 1930 г.) подтверждается исследованиями Б. М. Гохберга над высоковольтной поляризацией в ионных кристаллах. Необходимым условием для образования большой поляризации, т. е. накопления у электродов больших электрических зарядов, является при этом, как показал Гохберг, присутствие в кристалле—или хотя бы в слоях его, прилегающих к электродам—коллоидных частиц, образованных путем диффузии атомов электрода внутрь кристала (при предварительном прогревании) и последующем их соединении в коллоидные крупинки. Эти крупинки функционируют как своего рода „фор-электроды", на которых собираются ионы, благодаря чему объемный заряд заполняет довольно толстый слой (порядка 10^{-4} *см*); при отсутствии подобных фор-электродов он ограничивался бы слоем гораздо меньшей толщины, зависящей при этом от температуры, что соответствовало бы незначительной поляризационной разности потенциалов (порядка 1 вольта)*). Подробности этого вопроса читатель найдет в монографии Б. М. Гохберга.

§ 2. Диэлектрики и полупроводники. При освещении светом достаточно короткой длины волны многие диэлек-

*) В случае жидких электролитов этому соответствует так называемое „перенапряжение", т. е. определенный скачок потенциала. [28]

трики приобретают способность проводить электричество („фотопроводимость"), обусловленную появлением свободных электронов. Последние срываются под действием света с энергией, недостаточной для того, чтобы вырваться из диэлектрика наружу (в этом случае мы имели бы дело с „внешним" фотоэлектрическим эффектом), но достаточной для того, чтобы обеспечить им возможность свободно перемещаться по всему телу („внутренний" фотоэлектрический эффект).

Принято думать, что положительный ион, оставляемый вырванным или диссоцированным электроном, остается неподвижным. Весьма естественно, однако, представить себе, что он ведет себя совершенно таким же образом, как и „дырка" в случае ионного кристалла; а именно этот ион может быть нейтрализован электроном, перепрыгивающим на него с соседнего нейтрального атома, причем последний тем самым превращается в положительный ион или „электронную дырку". Этот процесс можно трактовать как перемещение дырки от одного атома к соседнему.

Заметим, что диссоциированный (т. е. сорванный светом) электрон не обязательно остается свободным в обычном смысле слова. Он может оказаться в связи с одним из нейтральных атомов (разумеется, гораздо более слабой, чем связь его с соответствующим положительным ионом в комбинации, образующей нейтральный атом) и притом не постоянной, а временной. Перемещение его в кристалле сводится в этом случае к перепрыгиванию от одного нейтрального атома к соседнему, т. е. имеет совершенно такой же характер, как и перемещение дырок.

Подобное представление о перемещении положительных и отрицательных зарядов было впервые формулировано еще Холлом применительно к металлическим телам („дуальная" теория металлической проводимости) и несколько обновлено Слэйтером в 1928 г. с помощью методов волновой механики. [29] Следует, однако, иметь

в виду, что оно имеет смысл лишь в том случае, когда степень диссоциации (или ионизации) очень мала, т. е. когда число „свободных" (подвижных) электронов или дырок очень мало в сравнении с общим числом атомов.

Подобные условия имеют место не только в ионизованных светом диэлектриках (вроде алмаза), но и в так называемых электронных полупроводниках, напр. куприте, селене, сере и т. д., где даже в отсутствии освещения имеется ионизация, зависящая от температуры. Эта тепловая ионизация следует тому же показательному закону, как и диссоциация ионов в ионном кристале (см. ниже). Таким образом электронные полупроводники или, по крайней мере те из них, электропроводность которых не целиком зависит от примеси посторонних атомов, представляют собой полный аналог ионных кристаллов, отличаясь от последних заменой диссоциированных ионов электронами, а дырок—положительными ионами.

В тех случаях, когда источником электронов являются атомы примеси, положительные „дырки" оказываются неподвижными, в соответствии с обычными представлениями.

Подвижность положительных дырок должна обнаруживаться в целом ряде явлений помимо электропроводности, для которой дырки играют, вероятно, второстепенную роль по сравнению с свободными электронами. Представим себе, напр. диэлектрик или полупроводник удлиненной формы (стержень, пластинка), освещаемый в каком либо сравнительно малом участке—напр. с одного края. Опыт показывает, что при этом он весь становится проводящим. Так напр. в опытах Наследова и Неменова с пластинкой куприта, освещаемой с одного края, повышенная проводимость наблюдалась (в поперечном электрическом поле) на расстоянии 3 *см*.

Это явление было бы совершенно непонятным, если бы положительные ионы (дырки) оставались неподвижными,

так как в этом случае сорванные светом электроны не могли бы удалиться на сколько-нибудь заметное расстояние от освещенной области, вследствие обратной разности потенциалов, которая должна возникать при их перемещении за ее пределы.

Если, однако, положительные дырки обладают большой подвижностью, хотя бы и значительно меньшей, чем подвижность электронов, то они должны диффундировать, вместе с электронами, из той области, где они возникли (под влиянием освещения) по всему объему тела (где их концентрация меньше), сообщая неосвещенным частям последнего повышенную, проводимость. При этом они должны постепенно рекомбинировать друг с другом, так чтобы в стационарном состоянии избыточное число $\pm$ зарядов, диффундирующих в какой-либо элемент объема тела, компенсировалось путем рекомбинации.

Если подвижность дырок не в точности равна подвижности электронов, то диффузия из области с высокой концентрацией (освещенной) в область низкой концентрации (затемненную) должна сопровождаться возникновением разности потенциалов совершенно такого же типа, которая рассматривается в Нернстовой теории концентрационных элементов. Поскольку подвижность электронов в действительности больше подвижности дырок (см. ниже), эта разность потенциалов будет задерживать первые и ускорять вторые так, чтобы они двигались совместно с одной и той же скоростью. Это означает, что освещенная часть должна иметь положительный потенциал по отношению к неосвещенной.

Это явление наблюдается на самом деле; оно было впервые изучено Дембером, а в последнее время А. Ф. Иоффе и А. В. Иоффе, причем найденная ими зависимость разности потенциалов от освещения хорошо согласуется с теорией.

Своеобразная черта „дырок“ обнаруживается при рассмотрении движения их в магнитном поле. А именно, рас-

сматривая дырки, как обыкновенные положительно заряженные частицы, мы приходим к заключению, что двигаясь в том же направлении, что и электроны, они в поперечном магнитном поле должны отклоняться в противоположную сторону. Так как движению дырок в каком-либо направлении соответствует фактически движение связанных электронов в противоположном направлении, то отсюда следует, что часть электрического тока, которая обусловливается дырками, характеризуется аномальным знаком эффекта Холла. Этот результат был впервые найден Пайерлсом и интерпретирован с точки зрения представления о дырках Гейзенбергом. [35]

При совместной диффузии электронов и дырок, с одной и той же скоростью, т. е. без результирующего тока в поперечном магнитном поле, они должны таким образом, испытывать противоположно направленные отклонения. В результате магнитное поле должно вызвать поперечный электрический ток или при невозможности его течения— поперечное электрическое поле, без продольного тока. Этот эффект был на самом деле обнаружен И. К. Кикоиным.

Таким образом, подвижность дырок, по крайней мере таких, которые соответствуют электронам, вырываемым светом, представляется совершенно несомненной.

Опыт показывает, что проводимость, приобретаемая полупроводником или диэлектриком при освещении, прямо пропорциональна интенсивности последнего I. Если бы исчезновение электронов и дырок происходило путем обычной рекомбинации их друг с другом, то концентрация их, а следовательно и проводимость, была бы пропорциональна квадратному корню из интенсивности света. В самом деле, мы имели бы в этом случае уравнение

$$A(n_0 - n')\, I = \gamma n'^2,$$

где A и γ —коэффициенты пропорциональности или, в виду малости n' по сравнению с n_0, $n' = \sqrt{\frac{AI}{\gamma}}$.

Для того, чтобы объяснить пропорциональность n' первой степени I, мы должны допустить, что непосредственная рекомбинация электронов (по крайней мере тех, которые создаются светом) с дырками не происходит вовсе, но что они большей частью „прилипают" к каким-то физическим или химическим неоднородностям, напр. эмбриональным трещинкам, которые были рассмотрены в § 6 предыдущей главы, или посторонним включениям (вроде напр. коллоидных частиц, как в случае ионных диэлектриков). Если мы далее примем, что число прилипших зарядов n'' гораздо больше, чем число подвижных, и что процесс рекомбинации происходит главным образом между прилипшими частицами (как бы катализируясь поверхностью трещинки или частицы, на которой они адсорбируются), то условие равновесия сводится к уравнению

$$An_0I = \gamma' n',$$

где $\gamma' n'$ —число подвижных электронов или дырок, которые прилипают в единицу времени. Таким образом в этом случае число подвижных частиц оказывается пропорциональным первой степени интенсивности света, в соответствии с требованиями опыта.

Заметим, что в случае разреженных газов рекомбинация ионов и электронов происходит практически лишь на стенках разрядной трубки, а не в объеме, так как вероятность рекомбинации их при столкновении друг с другом в объеме (с испусканием света) чрезвычайно мала. Роль стенок в рассматриваемом случае играют по всей вероятности стенки эмбриональных трещинок, необходимость существования которых уже была выведена нами раньше из совершенно других соображений.

В случае аморфных диэлектриков, например аморфного кварца или жидкой серы, фотоэлектрическая проводимость вовсе не наблюдается. Это объясняется не тем, что электроны в аморфных телах не вырываются под действием света, а тем, что они при этом тотчас же застревают, ибо неправильность структуры аморфных тел создает препятствие для их перемещения на каждом шагу.

§ 3. Теория тепловой ионизации в полупроводниках. В случае полупроводника, проводимость которого не зависит от примесей, степень ионизации, как функция температуры, может быть определена следующим термодинамическим методом.

Предположим сначала, что диссоциированные электроны образуют с нейтральными атомами отрицательные ионы, так что положение их определяется положением тех атомов, с которыми они связаны; таким же образом определяется и положение дырок. Обозначим общее число атомов в теле через N_0, а число положительных и отрицательных ионов (т. е. дырок и „свободных" электронов) через N'. Энергия тела может быть при этом выражена формулой:

$$W = N'U, \tag{6}$$

где U — энергия ионизации одного атома, т. е. работа, необходимая для замены нейтрального атома совокупностью положительного и отрицательного иона.

Ионы могут быть размещены произвольным образом и притом независимо друг от друга на N_0 местах, занимаемых атомами. Число различных распределений ионов каждого сорта очевидно

$$P = \frac{N_0!}{N'!\,(N_0 - N')!}. \tag{7}$$

Общее число различных независимых распределений для ионов обоих сортов равно квадрату этой величины.

При условии $N' \ll N_0$ и $N' \gg 1$ можно положить с достаточной степенью точности

$$P = \frac{N_0^{N'}}{N'!} = \left(\frac{N_0 e}{N'}\right)^{N'}. \tag{7a}$$

Отсюда для энтропии тела $S = k \ln (P^2)$ получается следующее выражение

$$S = 2kN' \ln \frac{N_0 e}{N'}, \tag{8}$$

а следовательно для свободной энергии $F = W - TS$

$$F = N' \left(U - 2k \ln \frac{N_0 e}{N'}\right). \tag{8a}$$

Минимум этого выражения как функции N' определяется уравнением $\frac{\partial F}{\partial N'} = 0$, или

$$U = 2kT (\ln N_0 - \ln N'),$$

откуда следует:

$$N' = N_0 e^{-\frac{U}{2kT}}. \tag{9}$$

Это выражение определяет равновесное значение степени ионизации $\frac{N'}{N_0}$ в зависимости от температуры. Множитель 2 в знаменателе показателя соответствует „бимолекулярному“ характеру равновесия между нейтральными атомами и $\pm$ ионами. Заметим, что тот же множитель был получен нами другим (кинетическим) путем при рассмотрении диссоциации в ионном кристалле.

Предыдущие результаты могут быть уточнены путем учета движения электронов и дырок.

Если электроны лишь сравнительно слабо связаны с атомами, с которыми они образуют отрицательные ионы, то движение их может быть описано совершенно таким же образом, как если бы они были совершенно

свободны. Так как концентрация их $n' = \frac{N'}{V}$ (V — объем тела) мала, то к ним можно применять классическую статистику.

Движение их должно, следовательно, прибавить член:

$$W' = N' \frac{3}{2} kT$$

к энергии и

$$S' = N' k \left(\frac{3}{2} \ln T + a \right)$$

к энтропии (a — постоянная, не зависящая от T и N'). Если, следовательно, не учитывать подвижность дырок, то для N' получается выражение

$$N' = CT^{\frac{3}{4}} e^{-\frac{U}{2kT}}. \qquad (9a)$$

Если же считать, что дырки ведут себя совершенно так же, как и электроны (отличаясь от последних лишь своей эффективной массой), то:

$$N' = CT^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{U}{2kT}}. \qquad (9b)$$

Эти два выражения практически не отличаются от исходного (9).

Выражение (9a) может быть также выведено следующим способом, основанном на непосредственном применении Больцмановского закона.

Обозначим вероятность нахождения электрона в диссоциированном состоянии (в любой точке объема V тела) через P', а в недиссоциированном состоянии, т. е. в связи с одной из N' дырок через P. Отношение этих вероятностей по закону Больцмана равно:

$$\frac{P'}{P} = \frac{m'^3}{h^3} V e^{-\frac{U}{kT}} \int\int\int e^{-\frac{1}{2}\frac{m' v^2}{kT}} \frac{dv_x\, dv_y\, dv_z}{N' g},$$

т. е.

$$\frac{P'}{P} = \frac{V (2\pi m' kT)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{U}{kT}}}{h^3 N' g},$$

где m' — масса электрона, g — статистический вес недиссоциированного состояния ($g \cong 1$), а h — Планковская постоянная.

С другой стороны отношение $\frac{P'}{P}$ должно равняться отношению фактического числа диссоциированных электронов N' к числу недиссоциированных $N_0 - N'$. Мы получаем таким образом формулу:

$$\frac{N'^2}{N_0 - N'} = \frac{V}{h^3 g} (2\pi m' kT)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{U}{kT}}, \qquad (10)$$

которая при $N \ll N_0$ совпадает (в смысле зависимости N' от T) с формулой (9a).

Аналогичным образом получается формула

$$\frac{N'^2}{N^0 - N'} = \frac{V^2}{h' g} (2\pi kT)^3 (m' m'')^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{U}{kT}}, \qquad (10a)$$

соответствующая (9b), если трактовать дырки, как частицы идеального газа с массой m'' *).

До сих пор взаимодействие между диссоциированными электронами и дырками не принималось во внимание. Его можно учесть таким же образом, как взаимодействие между положительными и отрицательными ионами в Дебаевской теории растворов сильных электролитов. Для энергии его получается при этом выражение:

$$\Delta W = -N' \varepsilon^2 \sqrt{\frac{8\pi n' e^2}{K kT}},$$

где K — диэлектрическая постоянная тела (при отсутствии свободных электронов); соответствующая свободная энергия ΔF равна $^2/_3$ этой величины.

Взаимодействие электронов и дырок должно очевидно способствовать диссоциации, увеличивая значение N'.

---

* Эти формулы были получены несколько другим путем Фаулером ([30]).

Это увеличение остается, однако, повидимому, крайне незначительным.

§ 4. Ионизация и электродвижущая сила, вызываемая местным освещением. Представим себе, что диэлектрик или полупроводник освещен сбоку щелевидным пучком света в плоскости $x=0$. Электроны и положительные дырки, образующиеся в этой плоскости, должны диффундировать в обе стороны, постепенно при этом „прилипая“ (напр. на стенках трещинок) и в конце концов рекомбинируя друг с другом. Поскольку они обладают различной подвижностью, электроны и дырки будут стремиться диффундировать с различными скоростями, в результате чего должен возникнуть градиент потенциала $E=-\frac{\partial\varphi}{\partial x}$, задерживающий более быстрые частицы и ускоряющий более медленные.

Мы ограничимся рассмотрением простейшего случая, когда концентрации зарядов противоположного знака всюду равны друг другу.

При этом условии (которое лежит в основе Нернстовой теории концентрационных элементов) электрическое поле E должно иметь постоянное значение с обеих сторон от плоскости $x=0$, так что электрические заряды могут быть сосредоточены лишь на этой плоскости и на электродах.

В стационарном состоянии мы должны при этом иметь следующие уравнения для электронов и положительных дырок:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(D'\frac{\partial n'}{\partial x}+\frac{\varepsilon}{f'}En'\right)-\gamma n'=0, \qquad (11)$$

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(D''\frac{\partial n'}{\partial x}-\frac{\varepsilon}{f''}En'\right)-\gamma n'=0, \qquad (11a)$$

где D', f' представляют собой коэффициенты диффузии и трения для электронов, а D'' и f'' — соответствующие коэффициенты для дырок (γ — коэффициент прилипания,

который мы будем считать для простоты одинаковым для тех и других). Эти коэффициенты связаны друг с другом соотношениями

$$D' f' = D'' f'' = kT, \tag{11b}$$

где T — температура тела *).

При условии $E = \text{const}$ предыдущие уравнения допускают экспоненциальное решение:

$$n' = Ce^{-\alpha x}, \tag{12}$$

причем параметры α и E определяются уравнениями

$$D'\alpha^2 + \frac{\varepsilon E \alpha}{f'} - \gamma = 0; \quad D''\alpha^2 - \frac{\varepsilon E \alpha}{f''} - \gamma = 0.$$

Умножая их на f и складывая, получаем

$$\alpha = \sqrt{\frac{\gamma (f' + f'')}{D'f' + D''f''}} = \sqrt{\frac{1}{2}\gamma\left(\frac{1}{D'} + \frac{1}{D''}\right)}, \tag{12a}$$

а разделяя на D и вычитая:

$$\varepsilon \alpha E \left(\frac{1}{D'f'} + \frac{1}{D''f''}\right) = \gamma'\left(\frac{1}{D''} - \frac{1}{D'}\right),$$

т. е.

$$\varepsilon E = \sqrt{\gamma}\,\frac{f'f''(D'' - D')}{\sqrt{(f' + f'')(D'f' + D''f'')}} = (f' - f'')\sqrt{\frac{\gamma kT}{2(f' + f'')}} \tag{12b}$$

Вводя разность потенциалов $\varphi_1 - \varphi_2 = E(x_2 - x_1)$ между двумя какими-либо точками, мы можем выразить ее через значения концентрации в этих точках с помощью формулы

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{kT}{\varepsilon}\,\frac{f' - f''}{f' + f''}\lg\frac{n_1'}{n_2'} \tag{13}$$

$$\left[\lg\frac{n_1'}{n_2'} = \alpha(x_2 - x_1)\right],$$

*) Следует иметь в виду, что электроны (а, быть может, и дырки) могут, вообще говоря, иметь Максвеллевское распределение скоростей, соответствующее эффективной температуре, гораздо более высокой, чем температура тела, так же, как, например, в случае электронов в Лэнгмюировской „плазме“.

которая совпадает с формулой Нернста и не содержит коэффициента прилипания (или рекомбинации) γ.

Заметим, что этот коэффициент может быть определен, как обратное значение средней длительности жизни „свободного" электрона (или дырки). Согласно опытам Наследова и Неменова коэффициент γ (в случае Cu_2O) равен примерно 10^{-3} *сек*$^{-1}$, а коэффициент $\alpha \cong 4$ *см*$^{-1}$. Полагая, что коэффициент диффузии для электронов близок к 1 *см*^{2}/*сек* (см. ниже), мы можем заключить отсюда, что для „дырок" коэффициент диффузии, а следовательно и подвижность в несколько тысяч раз меньше, чем для электронов.

Заметим, что в общем случае нестационарного состояния или неравенства концентрации электронов n' и дырок n'' при освещении тела по всему объему уравнения (11) и (11а) заменяются следующими:

$$\frac{\partial n'}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D' \frac{\partial n'}{\partial x} + \frac{\varepsilon}{f'} En'\right) - \gamma' n' + AI(x),$$

$$\frac{\partial n''}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D'' \frac{\partial n''}{\partial x} - \frac{\varepsilon}{f''} En''\right) - \gamma'' n'' + AI(x),$$

где $I(x)$ — интенсивность освещения (заданная, как функция x); к этим уравнениям необходимо присоединить уравнение Пуассона

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{4\pi\varepsilon}{K}(n'' - n').$$

Мы не будем, однако, останавливаться на изучении этих уравнений.

§ 5. Подвижность электронов и дырок. При изучении движения ионов в кристаллах мы молчаливо предполагали, что элементарные перемещения δ от одного (неправильного) положения равновесия к соседнему, совер-

шенно не связаны друг с другом в смысле своего направления (т. е. что направления последующих перемещений независимы друг от друга). В этом и только в этом случае справедливо данное выше определение коэффициента диффузии при помощи формулы $D = \frac{\delta^2}{6\tau}$.

Представляется на первый взгляд совершенно естественным распространить это определение и на случай движения электронов (а также и дырок) в полупроводнике (или освещенном диэлектрике) в том случае, по крайней мере, когда подвижные электроны перемещаются путем перепрыгивания с одного нейтрального атома на другой.

Однако (как это было указано мной еще в 1924 г. в работе об электропроводности металлов [31]) последовательные перемещения электрона от одного атома к соседнему, в отличие от элементарных перемещений иона, могут происходить в одном и том же направлении, если только эти атомы расположены с абсолютной правильностью, как это имеет место в кристаллах при отсутствии примесей и при абсолютном нуле температуры. Если представить себе, что электрон совершает s элементарных перемещений (от атома к атому) вдоль одной и той же прямой, пока он не испытывает резкого отклонения в сторону, и если считать, что направление его перемещения после отклонения не связано с направлением перемещения до отклонения, то длина свободного пробега электрона l может быть определена, как произведение $l = s\delta$. Обозначая через τ_1 время пребывания в связи с одним каким-либо атомом, мы для времени свободного пробега получаем произведение $\tau = s\tau_1$.

Соответственно этому коэффициент диффузии оказывается равным

$$D = \frac{l^2}{6\tau} = s\frac{\delta^2}{6\tau_1} = sD_1, \qquad (14)$$

т. е. в s раз большим того значения D_1, которое он имел бы при независимости последовательных перемещений от одного атома к соседнему.

Движение электрона можно представить себе наглядно (в духе старой квантовой теории Бора) как движение точки на периферии катящегося колеса; вращательной части этого движения соответствует вращение электрона вокруг одного и того же атома, а поступательному движению центра колеса—перемещение электрона от одного атома к другому.

Это представление вполне соответствует тому описанию движения электрона в кристалле, которое получается по волновой механике, и которое было впервые (в 1928 г.) дано Блохом. [32]

Рассмотрим для простоты замкнутую цепочку (кольцо) из N равноотстоящих нейтральных атомов, которая представляет собой одномерную модель кристаллической решетки, и представим себе, что с одним из этих атомов (скажем k-м) связан электрон, движение которого при отсутствии остальных атомов описывалось бы волновой функцией:

$$\psi_k(x) = \psi(x - x_k), \tag{15}$$

где $x_k = ak$ координата (центра) этого атома, отсчитываемая вдоль цепочки, а a— расстояние между соседними атомами. Энергию электрона в этом состоянии мы обозначим через W^0. Так как она не зависит от того, с каким из N атомов он связан, то мы имеем случай N-кратного вырождения. Более точное описание движения электрона в нашей модели кристалла получится, следовательно, при помощи линейной комбинации функций $\psi_k(x)$:

$$\chi(x) = \sum_{k=0}^{N-1} C_k \psi_k(x), \tag{15a}$$

коэффициенты которой C_k определяются, согласно квантовомеханической теории возмущения, уравнениями:

$$\sum_{K=1}^{N-1} H_{lk} C_k = WC_l, \tag{16}$$

где

$$H_{lk} = \int \psi_l^*(x)\, H\, \psi_k(x)\, dx \tag{16a}$$

матричные элементы полной энергии электрона (т. е. суммы оператора его кинетической энергии $-\frac{h^2}{8\pi m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ и потенциальной энергии по отношению ко всем атомам), для состояний, характеризуемых связью его с l-тым и k-тым атомом.

Легко сообразить, принимая во внимание вид функций (15), что H_{lk} зависит только от разности индексов l и k. Полагая, следовательно

$$H_{l,k} = H_{k-l} \tag{16b}$$

и переписывая уравнения (16) в виде

$$\sum_{n=0}^{N-1} H_n C_{l+n} = WC_l \tag{17}$$

(при условии $C_{l\pm N} = C_l$), нетрудно убедиться, что они допускают N линейно-независимых решений вида:

$$C_k = \text{const}\, e^{i\frac{2\pi rk}{N}}, \tag{17a}$$

где $r = 0, 1, 2 \ldots N-1$. В самом деле при подстановке этих выражений в уравнения (17) индекс l, отличающий последние друг от друга, выпадает и они сводятся к одному уравнению:

$$\sum_{n=0}^{N-1} H_n e^{i\frac{2\pi rn}{N}} = W_r, \tag{18}$$

которое служит для определения „возмущенных“ значений энергии. Если матричные элементы (16a) вещественны,

то $H_n = H_{-n}$, так что предыдущая формула может быть переписана в виде:

$$W_r = W^0 + 2\sum_n H_n \cos\frac{2\pi rn}{N}, \tag{18a}$$

где $W^\circ = H_0$ невозмущенное значение энергии.[33] Если пренебречь матричными элементами, соответствующими перескоку электрона с одного атома на несоседний ($n > 1$), то это выражение сводится к формуле Блоха

$$W_r = W^0 + 2H_1 \cos\frac{2\pi r}{N}. \tag{18b}$$

Мы видим, таким образом, что определенному состоянию связи электрона с отдельным атомом соответствует, в случае цепочки из N равноотстоящих атомов, N состояний с немного различными энергиями (если H_1 мало), которые описываются волновыми функциями следующего вида:

$$\chi_r = \text{const}\sum_{k=0}^{N-1}\psi(x - ka)\, e^{i\frac{2\pi rk}{N}}. \tag{19}$$

Обозначая длину цепочки Na через L, мы можем переписать эту формулу следующим образом:

$$\chi_r = \text{const}\cdot e^{i\frac{2\pi rx}{L}}\sum_{k=0}^{N-1}\psi(x - ka)\, e^{-i\frac{2\pi r}{L}(x-\kappa a)}$$

или

$$\chi_r = u_r(x)\, e^{i2\pi\xi_r x},$$

где

$$u_r(x) = \text{const}\sum_{k=0}^{N-1}\psi(x - ka)\, e^{-i2\pi\frac{r}{N}(x-\kappa a)} \tag{19a}$$

представляет собой периодическую функцию с периодом, равным постоянной решетки, т. е. расстоянию между соседними атомами, а параметр $\xi_r = \frac{r}{L}$ играет роль вол-

нового числа, т. е. величины, обратной длине волны $\lambda_r = \frac{L}{r}$.

Движение электрона, описываемое функцией (19а), представляет собой, следовательно, комбинацию поступательного движения, характеризуемого множителем $e^{i2\pi\xi_r x}$ и периодического (колебательного) движения, характеризуемого функцией $u_r(x)$, — т. е. в точности соответствует тому модельному представлению о нем, которое мы составили себе выше.

При малых значениях r, которые соответствуют длинным волнам, энергия W_r может быть представлена приближенно в виде:

$$W_r = W^0 + 2H_1 - \frac{4\pi^2 r^2 H_1}{N^2} = W^0 + 2H_1 + \frac{1}{2m'}(h\xi_r)^2, \qquad (20)$$

где $h\xi_r = g_r$ — кажущееся количество движения („квазиимпульс“) электрона, а

$$\frac{1}{m'} = -\frac{8\pi^2 a^2}{h^2} H_1 \qquad (20а)$$

обратное значение его кажущейся массы, положительной, если $H_1 < 0$ (как это и имеет место в действительности), но вообще говоря, совершенно отличной от истинной массы m.

Скорость движения электрона может быть определена как групповая скорость по формуле

$$v_r \cong \left(\frac{dW}{dg}\right)_r = -\frac{4\pi H_1 a}{h} \sin\frac{2\pi r}{N}; \qquad (21)$$

при малых значениях $\frac{r}{N}$ она сводится к виду:

$$v_r \cong \frac{8\pi^2 a^2 H_1 g_r}{h^2} = \frac{g_r}{m'} \qquad (21а)$$

в соответствии с вышеприведенным определением эффективной массы. Заметим, что последняя тем больше, чем

меньше H_1, т. е. чем меньше вероятность перескока электрона от одного атома к следующему.

Из вышеизложенного следует, между прочим, что при абсолютно правильном расположении атомов длина свободного пробега электрона равна бесконечности. Конечное значение ее обусловливается неправильностями в расположении атомов, зависящими от теплового движения или от примеси посторонних атомов и которые действуют на катящиеся электронные колеса нашего модельного представления как ухабы, отбрасывающие их назад или отклоняющие в сторону.

Элементарная теория зависимости длины свободного пробега от температуры, основанная на методах волновой механики, была предложена мною в 1927 г. применительно к случаю совершенно свободных электронов (который получается из предыдущей общей теории, если периодическую функцию u_r заменить постоянным множителем, а кажущуюся массу электрона m' отождествить с истинной). Я исходил при этом из следующего сопоставления[34].

Согласно обычной теории рассеяния пучка частиц, напр., электронов, проходящих через какое-нибудь тело, скажем газ, число частиц Q, прошедших без отклонения путь, равный или больший x, равно $Q_0 e^{-\frac{x}{l}}$, где l — средняя длина свободного пути (пробега), а Q_0—начальное число частиц. С другой стороны, согласно волновой теории (света или звука) интенсивность колебаний, распространяющихся в направлении оси x должна при наличии рассеяния убывать экспоненциально по закону $I = I_0 e^{-\mu x}$, где μ — коэффициент рассеяния волн. Отсюда следует, что средняя длина свободного пробега электронов l может быть определена с точки зрения волновой механики, как обратное значение коэффициента рассеяния волн, описывающих движение этих электронов ($l = \mu^{-1}$).

Что касается коэффициента рассеяния электронных волн, то в случае волн, длина которых больше (хотя бы в несколько раз) междуатомных расстояний a, он может быть вычислен совершенно таким же образом, как и в случае волн света (путем рассмотрения флюктуаций плотности, обусловленных тепловым движением). При этом для обычных температур получается формула

$$\mu = \mu_1 \frac{n_a kT}{K}, \tag{22}$$

где n_a — число атомов в единице объема, K — модуль сжимаемости тела, а μ_1 — эффективное сечение одного атома, равное примерно 10^{-16} $см^2$.

Легко показать, что отношение $\frac{kT}{K}$ равно примерно отношению среднего значения квадрата амплитуды тепловых колебаний атомов к квадрату расстояния δ между ними или (что практически то же самое), отношению поперечного сечения шара, описываемого центром атома при тепловых колебаниях последнего, к поперечному сечению самого атома μ_1. При комнатной температуре это отношение составляет примерно одну сотую, а так как произведение $\mu_1 n_{a1}$ равно, примерно, $\frac{1}{\delta}$, то длина свободного пробега $l = \mu$ при обычных температурах оказывается примерно в 100 раз больше расстояния δ между соседними атомами (т. е. множитель s в формуле (14) равен при этих условиях 100). Это значение l, которое относится и к металлам, хорошо согласуется с тем, которое получается из электропроводности, в предположении, что в последней участвуют валентные электроны (по одному от каждого атома). Заметим, что коэффициент электропроводности выражается формулой

$$\sigma = \frac{\varepsilon^2 nl}{2mv}, \tag{23}$$

причем в случае металлов концентрация электронов n и скорость их v (согласно закону распределения Ферми) от темпе-

ратуры практически не зависит. Таким образом в этом случае зависимость σ от температуры целиком определяется температурной зависимостью l. Согласно соотношению $l = \frac{1}{\mu}$ и формуле (22) электропроводность металлов при обычных температурах должна быть обратно пропорциональна температуре; этот результат находится в полном согласии с опытными фактами. Заметим, что при обычных температурах ($T \cong 300°$) коэффициент диффузии электронов $D = \frac{1}{3} vl$ оказывается близким к 1 *см*^{2}/*сек*.

В том случае, когда скорости электронов распределены по закону Максвелла, формула (22) практически совпадает с формулой (4), которую мы получили при изучении электропроводности ионных кристаллов, и может быть получена из последней, если заменить в ней $\frac{1}{f}$ на $\frac{D}{kT} = \frac{1}{3}\frac{l \cdot v}{kT}$ и положить $v = \sqrt{3\frac{kT}{m}}$.

Этот случай соответствует полупроводникам, причем концентрация электронов является функцией температуры, определяемой уравнением (9) или одним из следующих двух. Полагая для простоты $n' = n_0 e^{-\frac{U}{2kT}}$, мы получаем в этом случае:

$$\sigma' = \frac{\varepsilon^2 n_0 l}{mv} e^{-\frac{U}{2kT}} = \text{const}\, T^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{U}{2kT}}. \qquad (23a)$$

Наиболее существенную роль здесь играет множитель $e^{-\frac{U}{2kT}}$, определяющий степень ионизации. Благодаря ему, электропроводность полупроводника σ' быстро возрастает с повышением температуры, в противоположность металлам, у которых она при этом убывает.

При расчете электропроводности полупроводника (или ионизованного светом диэлектрика) необходимо принимать во внимание и подвижность дырок. К ним применимы все те представления, которые были изложены выше;

применительно к электронам. Квантово-механическое обоснование эквивалентности электронов и „дырок" может быть доказано в наиболее простой и общей форме с помощью метода так называемого двойного или „количественного квантования" [35].

Мы приведем здесь другое доказательство этой эквивалентности, основанное на обычном методе описания движения системы электронов в конфигурационном пространстве. Представим себе ту же самую одномерную модель кристалла (замкнутая цепочка атомов), как и раньше, но предположим, что у одного из атомов не хватает одного электрона. Для простоты мы будем предполагать, что в нормальных условиях на каждый атом приходится по одному электрону. Обозначим волновую функцию, описывающую поведение электрона в изолированном k-ом атоме по прежнему через $\psi_k(x) = \psi(x - ka)$.

Состояние системы электронов, соответствующее такому распределению последних, при которых κ-ый атом оказывается „пустым", т. е. дыркой, может быть описано антисимметрической функцией $\Psi_k(x_1, x_2 \ldots x_{N-1})$ (где индексы относятся к различным электронам), представляющей собой минор k-ой строки и последнего (N-го) столбца определителя:

$$\Delta = \begin{vmatrix} \psi_1(x_1), & \psi_1(x_2) \ldots \psi_1(x_N) \\ \psi_2(x_1), & \psi_2(x_2) \ldots \psi_2(x_N) \\ \ldots & \ldots\ldots\ldots \\ \psi_N(x_1), & \psi_N(x_2) \ldots \psi_N(x_N) \end{vmatrix} \tag{24}$$

т. е.

$$\Psi_k = \frac{\partial \Delta}{\partial \psi_k(x_N)} . \tag{24а}$$

Так как энергия всей системы (в нулевом приближении) не зависит от выбора пустого места, то мы, так же, как и раньше, получаем задачу с N-кратным вырождением.

Стационарные состояния системы могут быть описаны в первом приближении путем переплетения состояний, соответствующих определенной локализации дырки, т. е. путем суперпозиции функции Ψ_k по формуле:

$$X = \sum_{k=1}^{N} C_k \Psi_k,$$

причем для коэффициентов C_k мы получаем систему уравнений того же вида, как и в случае одного электрона

$$\sum_{k=1}^{N} H_{lk}^{(N-1)} C_k = W C_l,$$

но с другими коэффициентами $H_{lk}^{(N-1)}$. Последние представляют собой в рассматриваемом случае матричные элементы полной энергии всей системы электронов $H^{(N-1)}$ по отношению с состоянием Ψ_l и Ψ_k, т. е. выражаются формулой

$$H_{lk}^{(N-1)} = \int \ldots \int \Psi_l^x H^{(N-1)} \Psi_k \, dx_1 \, dx_2 \ldots dx_{N-1},$$

где интегрирование распространяется по конфигурационному пространству всех (N) электронов.

Легко, однако, убедиться, что в рассматриваемом случае так же, как и раньше в случае одного электрона, эти матричные элементы зависят лишь от разности соответствующих индексов, т. е.

$$H_{lk}^{(N-1)} = H_{k-l}^{(N-} \quad .$$

В результате для коэффициентов C_k получаются прежние выражения (17a), а формула (18a) или (18b) для энергии при замене в ней H_n на $H_n^{(N-1)}$ оказывается применимой и к случаю дырок. Отсюда следует, что и все вытекающие из нее заключения относительно движения электрона в ряду атомов могут быть распространены и на дырки.

ЛИТЕРАТУРА

1) W. Pauli. Zs. f. Phys. **47**, 87, 1927.
2) A. Sommerfeld. Zs. f. Phys. **47**, 1, 1928.
3) J. Frenkel. Zs. f. Phys. 49, 31, 1928, см. также Я. И. Френкель. Волновая механика, ч. I, гл. 5—6.
4) L. H. Thomas. Cambr. Phil. Soc. **23**, 542, 1927.
5) E. Fermi. Zs. f. Phys. **48**, 73, 1928.
6) W. Lenz. Zs. f. Phys. **77**, 713, 1932.
7) Jensen. Ibid. 722, 1932.
8) Lenard-Jones and Woods. Proc. Roy. Soc. **120**, 727, 1928.
9) J. Frenkel. Zs. f. Phys. **50**, 234, 1928.
10) M. Born und J. Mayer. Zs. f. Phys. **75**, 1, 1932.
11) F. London. Zs. f. Phys. Chem. **11**, 222, 1930.
12) J. Frenkel. Zs. f. Phys. **50**, 234, 1928.
13) J. Langmuir. Colloid Sym. Monograph.
14) Bernal and Fowler. Trans. Faraday Soc. 1933; см. также Jour. of Chem. Phys. **1**, 515, 1933.
15) L. Pauling. Phys. Rev. **36**, 430, 1930.
16) Simon u. Simpson. Zs. f. Phys. **21**, 168, 1924.
17) Giauque and Wiebe. Journ. Am. Chem. Soc. **50**, 101, 1928.
18) Френкель. „Электрическая теория твердых тел", стр. 155.
19) J. Frenkel and T. Dorfman. Nature, Aug. **23**, 1930.
20) F. Bloch. Zs. f. Phys. 1932.
21) J. Frenkel. Zs. f. Phys. **35**, 652, 1926.
22) Andrade. Nature, 1930, 1931.
23) V.-Hevesy. Zs. f. Phys. **2**, 148, 1920.
24) J. Frenkel. „Theorie der Adsorbtion und verwandter Erscheinungen". Zs. f. Phys. **26**, 137, 1924.
25) J. Frenkel. Zs. f. Phys. **37**, 572, 1926.
26) Ann. d. Phys. **83**, 1202, 1927.
27) Proc. Nat. Ac. Sc. 1928.
28) G. Gurney. Proc. Roy. Soc. 1930.
29) J. Slater. Phys. Rev. 1928.

30) Fowler, Proc. R. S. Июнь, 1933.
31) J. Frenkel. Zs. f. Phys. **29**. 214, 1924; см. также Я. И. Френкель. Волновая механика, ч. I, гл. 6.
32) F. Bloch Zs. f. Phys. **52**, 555, 1928.
33) J. Frenkel. „Einführung in die Welenmechanik" S. 222.
34) J. Frenkel. Zs. f. Phys. **47**, 819, 1928.
35) W. Heisenberg, Ann. d. Phys. 1930.

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

I. Междучастичные силы

§ 1. Общие принципы теории междучастичных сил 5
§ 2. Металлы и статистический метод Томаса-Ферми. 6
§ 3. Усовершенствование предыдущей теории 10
§ 4. Релятивистское уточнение метода Томаса-Ферми и применение его к объяснению сверхплотного состояния в некоторых звездах 15
§ 5. Трактовка междуатомных сил в волновой механике 21
§ 6. Поляризационные (Ван дер Ваальсовы) силы 27
§ 7. Лэнгмюировская теория молекулярных сил 31

II. Ориентация и вращение молекул в твердых и жидких телах

§ 1. Строение жидкостей 34
§ 2. Вращение молекул и атомных групп в кристаллах 39
§ 3. Количественная теория перехода от невращающейся к вращающейся фазе в случае HCl. 42
§ 4. Неполярная и полярная форма дипольных кристаллов . . . 48
§ 5. Теория спонтанного намагничения. 51
§ 6. Электрические аналоги ферромагнитных тел 60

III. Тепловое движение в жидких и твердых телах; вязкость и пластичность

§ 1. Тепловое движение в простых (одноатомных) жидкостях и теория вязкости 65
§ 2. „Твердость“ жидкостей и новый вывод формулы для коэффициента вязкости 70
§ 3. Связь вязкости жидкостей со скоростью кристаллизации. Рекристаллизационные процессы 75
§ 4. Диффузия в твердых (кристаллических) телах 77

Стр.

§ 5. Соотношение между вязкостью и пластичностью кристаллических тел 80
§ 6. Строение реальных кристаллов 86

IV. Электропроводность твердых и жидких тел

§ 1. Электропроводность ионных кристаллов 88
§ 2. Диэлектрики и полупроводники 95
§ 3. Теория тепловой ионизации в полупроводниках 100
§ 4. Ионизация и электродвижущая сила, вызываемая местным освещением 104
§ 5. Подвижность электронов и дырок 106
Литература 117

Сдано в набор 11 октября 1933 г.
Поступило к печати 28 декабря 1933 г.
Формат бумаги 82 × 110.
Количество печатных листов 7½
Количество печатных знаков в листе 41280.

Редактор И. Н. Алексеев
Технич. редактор В. Д. Финити

ГТТИ № 338

Ленгорлит № 30103. Заказ № 3132. Тираж 2 000 экз.

4-я тип. ОНТИ НКТП СССР „Красный Печ". Ленинград, Междунар., 75а.