Цанко Узунов

Физика на металите

Технически университет
София
2004

Доц. д-р Цанко Узунов

ФИЗИКА НА МЕТАЛИТЕ

Технически университет
София

2004

В учебника "Физика на металите" на базата на двуатомни и триатомни модели без употреба на сложен математически апарат се обяснява на физическата същност на основните свойства на металите. Дава се физически обоснован отговор на въпроси от рода: защо електроните на металите се колективизират; защо и докога металите са еластични и защо са пластични; защо усилията при пластична деформация са на порядъци, по-малки от теоретично определените; защо при загряване металите се разширяват и топят и т.н.

Учебникът е предназначен за студентите от редовно и задочно обучение от специалност "Машиностроителна техника и технологии" на Инженерно-педагогическия факултет – Сливен към Техническия университет – София и е съобразен с учебната програма на дисциплината "Физика на металите". Може да бъде полезен и за студентите от други инженерни специалности.

Рецензент: проф. дтн Виктор Анчев

Автор: доц. д-р Цанко Узунов

Стилен редактор и коректор: Стояна Иванова Саева

Предпечатна подготовка: инж. Ива Тарагошева, инж. Наташа Лютакова

Физика на металите

П Р Е Д Г О В О Р

Завършвайки специалност "Физика на твърдото тяло" във Физическия факултет на Софийския университет, виждах в твърдите тела един необятен и преди всичко благодатен физичен модел, подходящ за научни изследвания.Само след две години, за добро или лошо, но съдбата ме препрати от Физическия факултет в Русенския университет (тогава Висше техническо училище).

От тогава до сега преподавателската ми работа е свързана с обучението по физика на инженерни специалности, а научноизследователската – постепенно, но трайно се насочи към материалознанието и по-конкретно към физиката и технологията на тънки слоеве, получавани във вакуум. В резултат на това и на непрекъснатите ми контакти с колеги – инженери, започнах да гледам на твърдото тяло не само като на физичен модел, а преди всичко като на материала, без чиито подходящи свойства не би могло да се осъществи нито едно инженерно решение.

Навлизайки все по-дълбоко в проблемите на науката за материалите, все повече се убеждавах в необходимостта от съвместна работа на физици, химици, технолози и конструктори. В същото време все по-ясно се очертаваше "пропастта", която съществува най-общо между физиката и техническите науки. И това, което се опитвах и продължавам да се опитвам да правя през дългите години съвместна научно-изследователска и педагогическа работа в инженерни висши училища е, образно казано, да прехвърля мост над "пропастта".

В тази връзка е и настоящият курс по "Физика на металите", станал възможен благодарение на колегите – инженери и замислен като физичен фундамент на някои от приложните инженерни дисциплини. Иска ми се от този курс студентите да получат не само знания за свойствата на металите, но и представа за тяхната физична същност. Това, вярвам, ще бъде една начална подготовка за бъдещи научни изследвания и за по-дейно участие в решаването на по-широк кръг приложни и научни въпроси.

Съдържанието на учебника изцяло е съобразено с учебната програма на дисциплината "Физика на металите", която чета повече от десет години на студентите от специалност "Машиностроителна техника и технологии" от Инженерно-педагогическия факултет на Техническия университет – София.

При разглеждане на проблемите съм се старал да опростя, а там, където е възможно, и да избегна строгите математически изводи, за да може на преден план да излезе физичната същност на въпроса. Опитал съм се на базата на елементарни атомни модели да дам от гледна точка на физиката и тълкуване на основните свойства на металите.

Отговорът, доколко съм успял, предоставям на читателите.

От автора

У В О Д

НАЙ-ОБЩИ СВЕДЕНИЯ ЗА КОНДЕНЗИРАНОТО СЪСТОЯНИЕ НА ВЕЩЕСТВОТО

&1. Предмет на курса

Тук обикновено се доказва колко важно е изучаването на дадената дисциплина. Вместо това ще си позволя само един пример:

1. Серните кристали са изградени от молекули, свързани с относително слаби вандерваалсови сили. Тези кристали имат малка якост и твърдост и се топят при 115^{o} С. В молекулата серните атоми са свързани с много големи сили (връзката е ковалентна).

Руският физик А.В. Степанов доказва, че ако кристалната решетка на сярата се изгради от атоми (вместо от молекули), запазвайки ковалентната си връзка, ще се получат кристали с няколко порядъка по-висока якост и твърдост и температура на топене $34\,700\,^{o}$С.

2. Този курс си поставя сравнително скромната цел: на базата на атомната (молекулната) и електронната структура на твърдите тела и техния химичен състав да се даде най-обща представа за физичната същност на основните свойства (механични, топлинни, електрични, оптични и магнитни) на телата.

Разкриването на връзката между състав и структура, от една страна, и физичните свойства на твърдите тела, от друга страна, е полезно не само при изучаване и прилагане на материалите, но най-вече при създаване на нови материали с предварително зададени свойства.

& 2. Феноменологичен и микроскопичен подход

При изучаване на физичните свойства на твърдите тела се използва както микроскопичен, така и макроскопичен (феноменологичен) подход. В инженерните специалности повече се използва феноменологичният подход. Въвеждат се понятия и физични величини, описващи телата като цяло, без да се отчита атомният строеж, и се търсят съответни зависимости (корелации). Съвременните представи за строежа на веществата позволяват на микроскопично ниво да се изгради физична картина за свойствата на телата.

Тук ще се опитаме да направим това основно на базата на елементарни атомни модели с максимално опростен математичен апарат, използвайки главно класически и само в някои случаи квантовомеханични представи.

& 3. Най-общи сведения за кондензираното състояние на веществото

1. Кондензирано състояние - система от силно взаимодействащи си частици, в която основна роля играят т.нар. колективни ефекти.

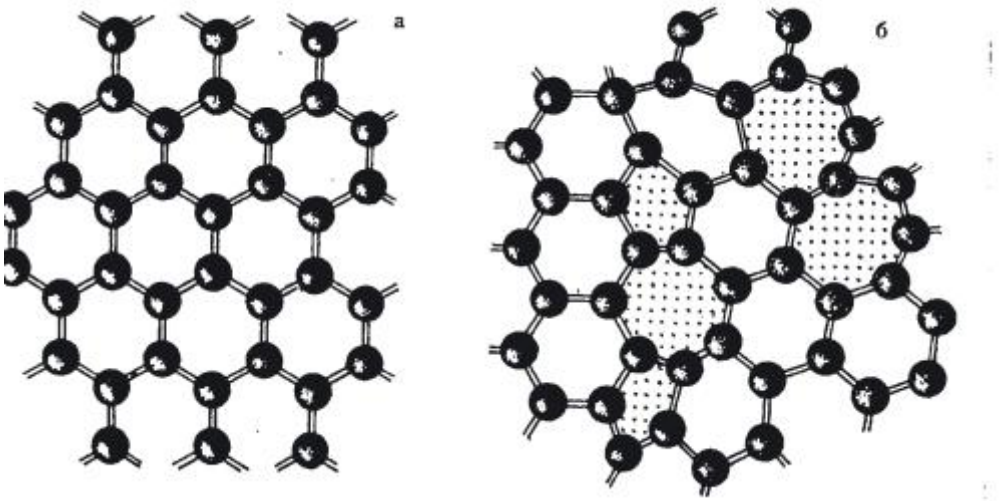
За разлика от газовете в кондензираната материя винаги съществува определен порядък в подреждането на градивните частици. Начинът на подреждане най-общо определя четири групи твърди тела.

2. Кристалните тела се характеризират с точно определена периодичност от далечен порядък на подреждане на градивните частици. Това определя и микроскопичната им форма.

Идеалният кристал представлява безкрайно повтаряща се в пространството еднаква структурна клетка. Тази клетка се нарича елементарна кристална решетка. В най-простите кристали от Cu, Ag, Au елементарните кристални решетки съдържат по един атом. В най-сложните неорганични вещества (най-често интерметални съединения) броят на атомите в една кристална решетка може да бъде няколко стотици. За $NaCd_2$ елементарната решетка съдържа 1192 атома.

Доскоро се смяташе, че кристалната структура е задължителна за металите. Типично свойство за кристалните вещества е тяхната а н и з о т р о п н о с т.

На фиг.1."а" схематично е показана кристална структура на Si.



Фиг.1
Двумерна структура на силиций:
"а" – кристално състояние, "б" – аморфно състояние.

През 50-70-те години на XX век физиката на твърдото тяло основно беше насочена към изучаване на идеалните кристални структури. Първо - теоретично по-лесно се описват с потенциално поле, и второ - смяташе се, че по-лесна е повторяемостта на физичните свойства.

Известни са и над 200 случая, когато веществата в течно състояние (над температурата на топене) с типичното си "течество" проявяват анизотропни свойства. Такива вещества се наричат течни кристали.

3. Последните години физиката на кондензираната материя направи сериозен обрат в своето развитие. На преден план излязоха неподредените системи - т.е. аморфните структури.

На фиг. 1"б" схематично е показана аморфна структура на Si.

В аморфните тела няма подреждане от далечен порядък, обкръжението на всеки атом е случайно. Все пак в аморфните структури съществува подреждане от близък порядък, тъй като разстоянието между най-близките атоми е известно и се определя от химичната връзка.

Оказва се, че на безпорядъка са присъщи свойства, които рязко се отличават от тези на идеалните кристали.

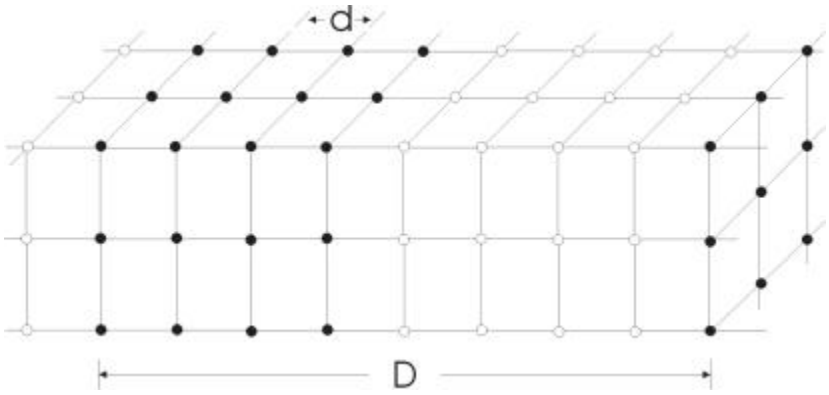
Аморфните метали притежават много висока твърдост и почти идеална корозоустойчивост. Аморфните полупроводници се оказват прекрасни материали за съвременните микроелектронни елементи.

Повечето аморфни структури се създават изкуствено.

4. Свръхрешетките са изцяло изкуствено създадени структури. Независимо че са предложени още през 1962 г. от руския физик Л.В. Келдиш, получаването им стана възможно последните две десетилетия.

Свръхрешетките са нов вид материали, получени чрез многократно редуване на тънки слоеве от различни химични съединения.

На фиг. 2 схематично е показана структура на свръхрешетка.



Фиг. 2
Схема на възможна структура на свръхрешетка, съставена от два вида градивни частици (d - константа на кристалната решетка, D - константа на свръхрешетката).

Тази допълнителна (изкуствена) пространствена периодичност води до радикални промени както в електрическите, така и в топлинните и механичните свойства на създадените покрития. Като се варира с дебелината на слоевете от свръхрешетката, техния брой и използваните материали, може целенасочено да се изменят свойствата на получаваните материали.

Разработването на материали на базата на свръхрешетки може да се разглежда като ново направление в материалознанието - кристално инженерство. То води до намиране на нови физични свойства и до разкриване на широки възможности за приложение.

5. През 1943 г. в Дъблинския институт за перспективни изследвания Ервин Шрьодингер изнася кратък курс лекции върху физичните аспекти на живота (“Какво е животът от гледна точка на физиката”). Като физик Шрьодингер търси разликата в структурите, която да обуславя разликата между живата и неживата материя.

Скалата е кристал с периодично повтарящи се едни и същи структурни елементи. От друга страна, в органичната молекула всяка група атоми играе индивидуална роля, различна от ролята на другите атоми и групи от атоми. Такъв агрегат от атоми с уникална и непериодична подреденост Шрьодингер нарича апериодичен кристал.

Но може ли кристалът да бъде друг освен периодичен?

През 1984 г. група изследователи от националното бюро за стандарти на САЩ (под ръководството на Дон Шехтман) получиха въпросната структура чрез свръхбързо

(10^6 k/s) охлаждане на Al - Mn стопилка (86% Al + 14% Mn). Електронографското изследване на сплавта дава дифракционна картина, която, от една страна, е съставена от ярки и подредени светли петна (рефлекси) типично за кристалите, а от друга страна, притежава 5-кратна симетрия, която е недопустима за кристални структури. При такава симетрия е невъзможно геометричното пространство да се запълни плътно с подобен многостен.

Този вид структура е наречена квазикристална. Тези сплави не са нито кристали, нито стъкла (аморфни), а нещо междинно. Имат далечен (координационен) порядък, но структурата им не е периодична. Приличат на кристали, но притежават "забранената" за кристали ос на симетрия от 5-ти порядък. Атомната им структура е самоподобно пакетиране на атомни агрегати.

Квазикристалите притежават преобладаващо количество метал, а имат рекордни топло- е електроизолационни характеристики, т.е. физичните им свойства са също така необикновени, както и техните структури.

В сравнение със специалните сплави квазикристалите имат много по-висока твърдост и механична устойчивост, дължаща се на затрудненото движение на дислокациите. В същото време те са твърде крехки, поради което най-често се прилагат под формата на покрития. Тези покрития имат нисък коефициент на триене, слабо се мокрят и са с изключително висока корозионна устойчивост.

Квазикристалите имат доказана биологична съвместимост (почти пълна химична и имунна пасивност), което ги прави идеални за имплантиране с дълготрайна поносимост от живия организъм.

Това още по-остро поставя критичния въпрос: не са ли квазикристалите отново липсващо звено в структурата на веществото, което обуславя прехода между физичните и биологичните структури, между живата и неживата материя? Отговор на въпроса ще даде развитието на съвременното материалознание.

Г Л А В А П Ъ Р В А

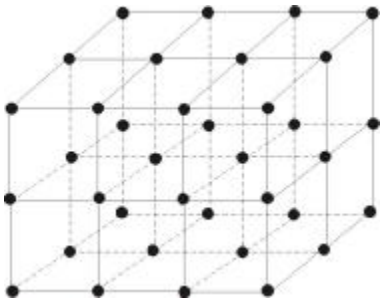
ГЕОМЕТРИЯ НА ИДЕАЛНА КРИСТАЛНА РЕШЕТКА

& 1.1. Прости и сложни кристални решетки

Кристалът е еднородно твърдо тяло, ограничено с плоски стени. Много кристали притежават уникални симетрични форми. Безспорно, това е свързано със симетрия в техния вътрешен строеж. На тази база, като се използват математически описания и теорията на групите, е създадена съвременната представа за геометрията на кристалната решетка.

1. За описване на структурата на кристалите се въвеждат редица понятия.

- Пространствената решетка се дефинира като безкрайна съвкупност от точки в пространството (възли), чието разположение се подчинява на определен тримерен периодичен закон (фиг. 1.1.). Това означава, че около всяка произволна точка останалите точки са разположени по напълно еднакъв начин.



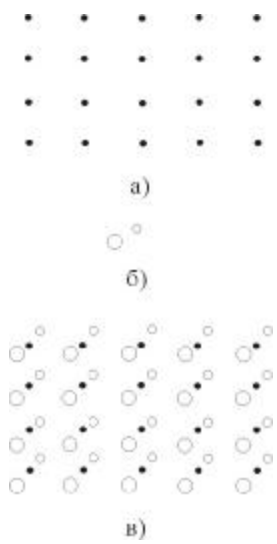
Фиг. 1.1.
Част от ортогонална пространствена решетка.

Между решетката и кристалната структура има съществена разлика: решетката е математическа абстракция. Кристалната структура е такава съвкупност, в която всяка точка от решетката е свързана с един или с някаква група атоми. Групата атоми е идентична по състав, разположение и ориентация и се нарича базис (фиг. 1.2.).

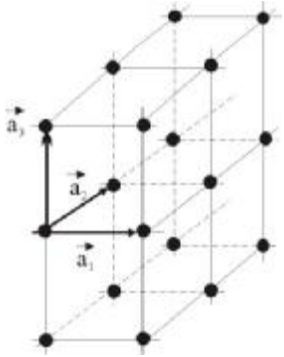
Системата от успоредни прави, които могат да се прекарат през възлите в три некомпланарни направления, определят осите на пространствената решетка.

Векторите $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, които имат начало в даден произволен възел на решетката, определят направленията на нейните оси, както и разстоянията между възлите се наричат основни вектори (фиг. 1.3). Ъглите между тях се означават с a_{12}, a_{13}, a_{23} или съответно с g, a и b.

Симетрия на един природен обект е свойството му да съвпада сам със себе си при известни операции, извършени над него. Такива операции се наричат операции на симетрии. Операциите и елементите на симетрия в кристалите са: транслация и вектор на транслация; въртене и оси на симетрия; отражение и равнини на симетрия; инверсия, център на симетрия и инверсионни оси.



Фиг. 1.2.
Двумерна решетка:
“а”- пространствена решетка,
“б” - базис от два различни атома,
“в” - двумерна кристална структура - обединяване на пространствената решетка с базиса.



Фиг. 1.3.
Основни вектори и елементарна клетка на пространствена решетка.

Една от основните операции на пространствените решетки е транслацията. Това е постъпателно преместване, в резултат на което една безкрайна съвкупност от точки съвпада сама със себе си. От това следва, че всяка произволна транслация на пространствената решетка може да бъде описана чрез нейните основни вектори - $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$

Векторът

$$\vec{a}_n = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \qquad (1.1.)$$

се нарича вектор на транслацията, а векторите $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ често се наричат транслационни периоди. n_1, n_2, n_3 са три произволни цели числа.

Паралелепипедът, образуван от основните вектори $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ (фиг. 1.3.), се наричат елементарна клетка, а нейният обем

$$\Omega_0 = \vec{a}_1(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \vec{a}_3(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) = \vec{a}_2(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)$$

елементарен обем на пространствената клетка.

2. При избора на основните вектори и съответната елементарна клетка съществува известна вариантност (това ще го покажем малко по-късно).

Ако тези вектори са избрани така, че елементарната клетка да има възли само по върховете си, казваме, че тя е примитивна. Съответната пространствена решетка се нарича проста *(P)*.Примитивната клетка има най-малкия обем от всички възможни елементарни клетки на дадена пространствена решетка. Обемът на примитивната елементарна клетка е равен на обема, който се пада на един възел от решетката.

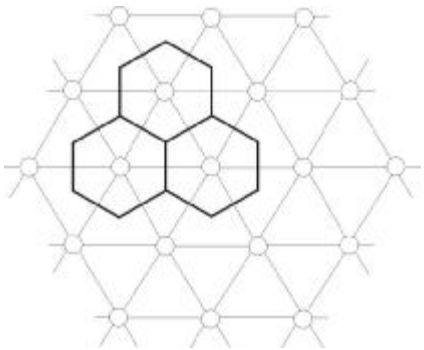
Използват се и сложни пространствени решетки. Елементарната клетка на тези решетки освен във върховете си може да съдържа възли:

- в центровете на основите си - нарича се базоцентрирана *(C)* ;
- на всичките си стени - стенноцентрирана *(F);*
- в пространствения си център - обемноцентрирана *(I).*

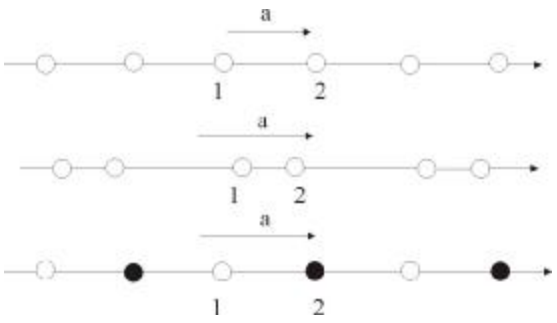
На елементарната клетка на простата пространствена решетка може да се даде и друго, по-общо определение.

Най-общо под елементарна клетка се разбира всяка най-малка област от пространството, заето от решетката чрез транслация, на която то (пространството) може да бъде изцяло запълнено. При такова определение може да се използва следният начин за намиране на елементарната клетка:

Избираме даден възел на пространствената решетка и начертаваме векторите на транслация, които го съединяват с най-близките му съседни възли. През средата на всеки от тези вектори прекарваме перпендикулярни на тях равнини (фиг. 1.4.). Тези равнини заграждат област, чрез транслацията на която може да се изпълни цялото пространство. Тази област от пространството може да се разглежда



Фиг. 1.4.
Елементарна клетка на Вигнер-Зайтц при равнинна хексагонална решетка.



Фиг. 1.5.
Линейна кристална решетка.
“а” – проста с един вид атоми,
“б” – сложна с един вид атоми,
“в” – сложна с два вида атоми.

като елементарна клетка. Тя съдържа винаги само един възел, поради което е проста елементарна клетка. Нарича се елементарна клетка на Вигнер-Зайтц.

3. Често се използват опростени модели на кристална решетка.

Линейната (едномерна) кристална решетка е съвкупност от частици, периодично разположени по направление на безкрайна права линия.

Линейната решетка има само един основен (транслационен) вектор $\left|\vec{a}_1\right| = a$

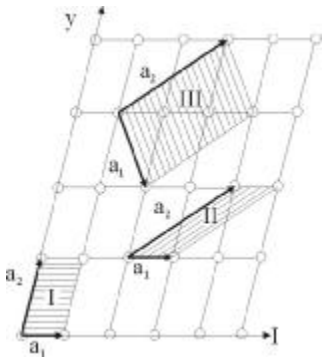
Обемът на елементарната клетка W_0 е равен на дължината на отсечката *a*.

На фиг. 1.5. са показани три линейни решетки.

Белите и черните кръгчета изразяват атоми от два различни вида. Решетка “а” съдържа по един атом (следователно е проста). Решетките “б” и “в” съдържат по два атома (сложни).

Двумерна (равнинна) кристална решетка е показана на фиг. 1.6.

Тук се вижда, че изборът на основните вектори $\vec{a}_1$ и $\vec{a}_2$ не е еднозначен. Елементарните клетки *I* и *II* са прости - съдържат по един атом в обема си $\Omega_0 = \vec{a}_1 \times \vec{a}_2$. Елементарната клетка *III* е сложна и съдържа три атома.



Фиг. 1.6.
Двумерна кристална решетка:
I и II - прости, III – сложна.

& 1.2 Решетки на Браве

1. При елементарно разглеждане на възможните пространствени решетки и тяхната класификация, от гледна точка на съществуващите операции на симетрия, е удобно да се използват опростените модели на двумерни точкови групи.

Всяко правилно геометрично тяло или кристал се характеризира с определен брой симетрични операции.

Точкова група е съвкупност от симетрични операции, извършващи се с всяка точка от тялото, и в резултат на всяка от операциите - тялото се връща в изходно положение. Точковата група на дадено тяло се нарича още негов клас на симетрия.

Тялото може да бъде молекула, група атоми, решетка, кристална структура. Операциите на симетрия на двумерните кристалографски точкови групи са следните: едно-, две-, три-, четири- и шесткратно завъртане около точка и огледално отражение спрямо права линия.

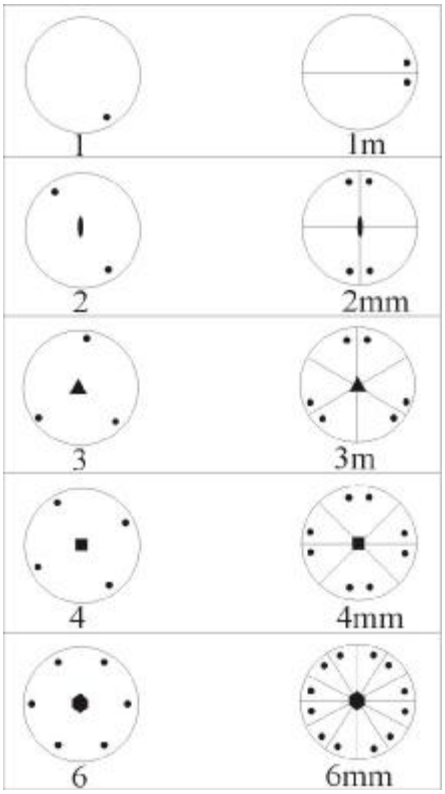
Завъртането се означава с числото *n*, показващо кратността, огледалното отражение се означава със символа *m*.

Доказва се, че за решетка (двумерна или тримерна) възможните завъртания, удовлетворяващи изискванията на транслационната симетрия (1.1.), са само със значения *n = 1, 2, 3, 4* и *6*. Забранени се оказват завъртанията на *n = 5, 7* и т.н. Това

ще рече, че не съществуват решетки, които в резултат на завъртане около ос, минаваща през точка от решетката, на ъгъл $\frac{2\pi}{5}$ да съвпадне с изходното положение.

Оказва се, че за двумерния кристал разрешените различни комбинации, допускащи въртене и отражение, се свеждат до десет двумерни точкови групи, означаващи се по следния начин: *1, 2, 1m, 2mm, 4, 4mm, 3, 3m, 6, 6mm*.

Първият индекс в означаването на групата определя завъртането около точка. Например, точковата група *4* съдържа четирикратно завъртане (на $j = 90^o$). Вторият индекс показва наличие на отражение спрямо права линия, перендикулярна на ос *Ox*, както и на други линии на огледално отражение, свързани с даденото завъртане. Третият индекс показва наличието на други линии на огледално отражение, свързани с условията за симетрия, но несъдържащи се в първата система линии на огледално отражение.



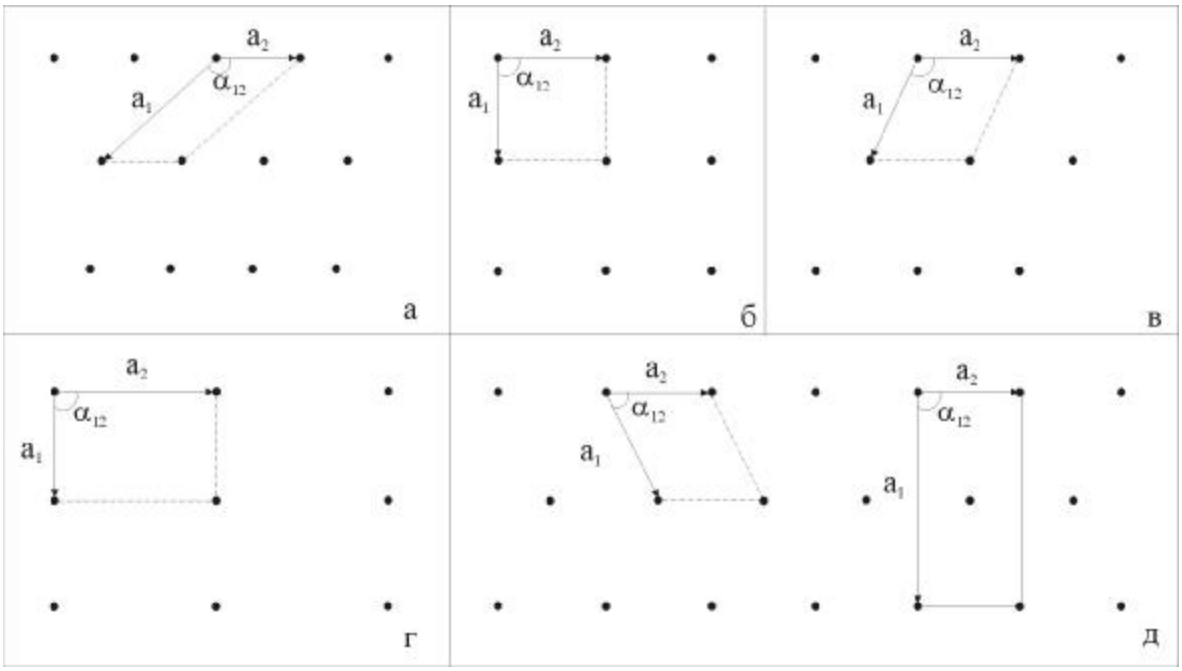
Фиг. 1.7.
Възможните двумерни кристалографски точкови групи. Черните кръгчета показват еквивалентните йони.

Символично възможните 10 точкови групи са показани на фиг. 1.7. Там е дадено и положението на еквивалентните точки.

2. Изискванията за инвариантност на решетките при завъртане на ъгъл $\varphi = \frac{2\pi}{n}$ *(n = 1, 2, 3, 4, 6)* или при огледално отражение поставят ограничения към основните (транслационни) вектори $\vec{a}_1$ и $\vec{a}_2$ за всички групи, с изключение на групите 1 и 2. За операциите от групи 1 и 2 решетките остават инвариантни (фиг. 1.8.”а”). Всички операции на симетрия винаги се разглеждат спрямо дадена точка от решетката.

Очевидно операциите от група 4 изискват решетката да е квадратна (фиг. 1.8.”б”), операциите от групите 3 и 6 изискват хексагонална решетка (фиг. 1.8.”в”). Огледалното отражение води до (доказва се) правоъгълна решетка (фиг. 1.8.”г”) и до центрирана правоъгълна решетка (фиг. 1.8.”д”). На фиг. 1.8. с пунктирана линия са показани простите елементарни клетки, а с плътна линия - сложната центрирана решетка.

По този начин се получават двумерните решетки, притежаващи симетрия, която произтича от прилагането на операциите на симетрия за двумерните точкови групи към равнинна пространствена решетка. Тези решетки се наричат решетки на Браве или пространствени решетки. Описаните пет възможности са систематизирани в Табл. 1.1. Използваното понятие система (или сингония) е един от начините за класифициране и е въведено за първи път от французина Ш. Сорe (1893 г.).



Фиг. 1.8.
Двумерни решетки на Браве:
“а” – остроъгълна, “б” – квадратна, “в” – хексагонална,
“г” - проста правоъгълна, “д” - центрирана правоъгълна.

Таблица 1.1.

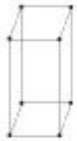
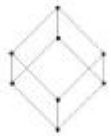
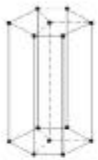
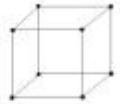
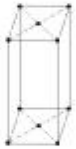
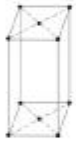
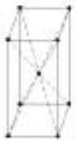
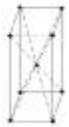
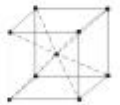
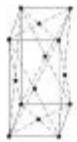
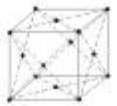
Двумерни решетки на Браве

Решетка	Елементарна клетка	Характеристика на елем. клетка	Система (сингония)	Точкова група на симетрия
Остроъгълна	Успоредник	$a_1 \neq a_2$, $\alpha_{12} \neq 90^o$	Остроъгълна	1,2
Проста правоъгълна	Правоъгълник	$a_1 \neq a_2$, $\alpha_{12} = 90^o$	Правоъгълна	1m, 2mm
Центрирана правоъгълна	Правоъгълник	$a_1 \neq a_2$, $\alpha_{12} = 90^o$	Правоъгълна	1m, 2mm
Квадратна	Квадрат	$a_1 = a_2$, $\alpha_{12} = 90^o$	Квадратна	4, 4mm
Хексагонална	Ромб (60^o)	$a_1 = a_2$, $\alpha_{12} = 120^o$	Хексагонална	3, 3m, 6, 6 mm

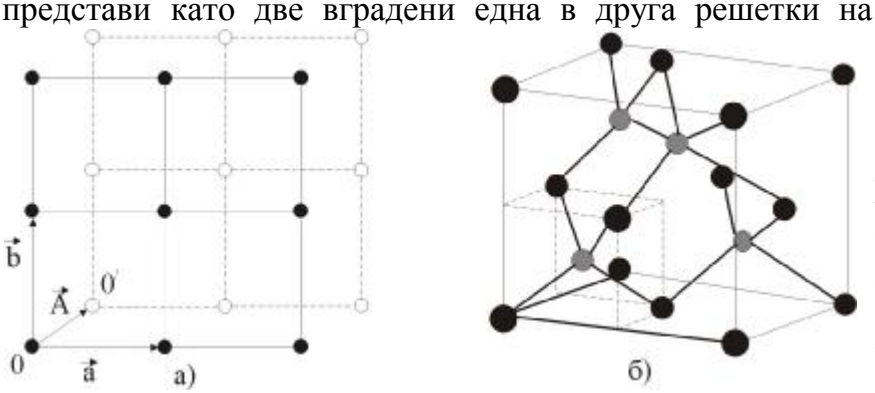
На базата на напълно аналогични разсъждения, използвани при двумерните решетки, се доказва, че при тримерните пространствени решетки има 32 различни тримерни точкови групи (класа на симетрия), определени за пръв път от немския кристалограф Хесел (1830 г.). Соре показва, че 32-та класа на симетрия от своя страна могат да се групират в седем кристалографски системи (сингонии): триклинна, моноклинна, ромбична, тетрагонална, тригонална, хексагонална, кубична. Те определят и формата на паралелепипеда, образуващ елементарната решетка в зависимост от големината на основните вектори и ъглите между тях. На тази база френският кристалограф Браве показва, че са възможни 14 тримерни решетки (седем прости и седем сложни). В Табл. 1.2. са дадени схемите и характеристиките на елементарните клетки на решетките на Браве.

Таблица 1.2.

ТРИМЕРНИ РЕШЕТКИ НА БРАВЕ

Характеристики и тип на решетката	С И Н Г О Н И Я						
	Триклинна	Моноклинна	Ромбична	Тетрагонална	Тригонална	Хексагонална	Кубична
Характеристики	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha \neq \gamma \neq \beta \neq 90^\circ$	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Проста							
Базоцентрирана							
Обемноцентрирана							
Стенноцентрирана							

Не всяка решетка може да се получи чрез транслация на един от възлите (когато базисната група съдържа повече от една частица). На фиг. 1.9."а" е показана такава двумерна решетка, а на фиг. 1.9."б" - обемна. Двумерната решетка може да се представи като две вградени една в друга решетки на Браве, всяка от които се определя от основните вектори $\vec{a}$ и $\vec{b}$.



Преместването на решетките една спрямо друга се описва с допълнителния вектор $\vec{A}$ - наречен базисен. Броят на тези вектори в най-общия случай е произволен, но целта е да е минимален.

Фиг. 1.9.
Решетка с базис: "а" – плоска, "б" – обемна.

&1.3. Права и обратна решетка

1. Както вече отбелязахме, основно свойство на идеалните кристали е периодичното разположение на атомите в обема на кристала. Това означава, че при преместване на кристала като цяло на вектора на транслацията $\vec{a}_n$ (1.1.), кристалът съвпада сам със себе си. Векторът $\vec{a}_n$ се нарича още и вектор на правата решетка.

2. Редица величини, характеризиращи кристалната решетка, като плътност на електронния облак, електростатичен потенциал и др., разглеждани в дадена точка вътре в кристала, са тримерно периодични функции. Това ще рече, че точка от кристала, определена с радиус-вектора $\vec{r}$, и точката $\vec{r} + \vec{a}_n$ са физически еквивалентни. Тези периодични функции, удовлетворяват условието:

$$U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{a}_n) \qquad (1.2.)$$

Периодичната функция *U(r)* може да се разложи в ред на Фурие в координатна система, чиито оси съвпадат по посока с основните вектори на решетката $(\vec{a}_i)$. Ако се извърши преход от тази (най-общо) неортогонална система към ортогонална се доказва, че редът на Фурие, чрез който се представя периодичната функция *U(r)* в правоъгълна координатна система, може да се запише във векторен вид по следния начин:

$$U(\vec{r}) = \sum_b U_b e^{2\pi i(\vec{b}\vec{r})} . \qquad (1.3.)$$

Възможните стойности за вектора $\vec{b}$ се получават от условието за периодичност:

$$U(\vec{r} + \vec{a}_n) = \sum_b U_b e^{2\pi i(br)} . e^{2\pi i(a_n b)} = U(r) = \sum_b U_b e^{2\pi i(\vec{b}\vec{r})} . \qquad (1.4.)$$

Горното равенство е изпълнено само при условие, че $e^{2\pi i(\vec{b}.\vec{a}_n)} = 1$.

Това е възможно, когато

$\vec{b}.\vec{a}_n = n_1(\vec{b}\vec{a}_n) + n_2(\vec{b}\vec{a}_2) + n_3(\vec{b}\vec{a}_3)$ е цяло число за всички целочислени значения на n_1, n_2, n_3, или когато

$$\vec{b}\vec{a}_1 = \xi_1, \vec{b}\vec{a}_2 = \xi_2, \vec{b}\vec{a}_3 = \xi_3, \qquad (1.5.)$$

където x_1, x_2, x_3 са произволни цели, положителни и отрицателни числа (включително и нула).

Тъй като всеки вектор е напълно определен от трите си компоненти, трите независими уравнения (1.5.) са напълно достатъчни за определяне на вектора $\vec{b}$.

За компонентите b_i на вектора $\vec{b}$ се получава:

$$\vec{b}_1 = \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\Omega_0}, \quad \vec{b}_2 = \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\Omega_0}, \quad \vec{b}_3 = \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\Omega_0} \qquad (1.6.)$$

Векторите $\vec{b}_i$ се наричат основни вектори на обратната решетка; паралелепипедът, образуван от тях - елементарна клетка на обратната решетка.

Векторът

$$\vec{b} \equiv \vec{b}\xi = \xi_1\vec{b}_1 + \xi_2\vec{b}_2 + \xi_3\vec{b}_3 \qquad (1.7.)$$

се нарича транслационен вектор на обратната решетка.

3. От определението (1.6.) на основните вектори на обратната решетка следват две техни свойства:

$$- \vec{a}_i\vec{b}_k = \delta_{ik}\begin{cases} = 0 \text{ при } i \neq k \\ = 1 \text{ при } i = k \end{cases}, \qquad (1.8.)$$

- Векторът $\vec{b}_1$ е перпендикулярен на векторите $\vec{a}_2$ и $\vec{a}_3$, $\vec{b}_2$ – на $\vec{a}_1$ и $\vec{a}_3$ и $\vec{b}_3$ – на $\vec{a}_1$ и $\vec{a}_2$.

От (1.6.) още следва, че векторите $\vec{b}_i$ имат размерност m^{-1}, а "обемът" на елементарната клетка на обратната решетка

$$\vec{b}_1\left(\vec{b}_2 \times \vec{b}_3\right) = \frac{1}{\Omega_0}, \text{ m}^{-3}.$$

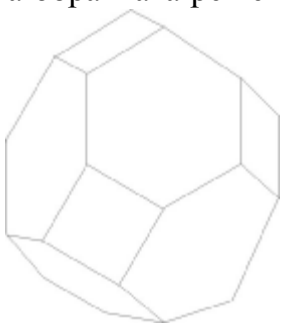
Ако правата решетка принадлежи към ромбичната сингония, то векторите $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ са успоредни съответно на $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ и $b_i = \frac{1}{a_i}$. Ако правата решетка е проста кубична, то и обратната е проста кубична $b_1 = b_2 = b_3 = b_i = \frac{1}{a}$. Доказва се още, че обратната решетка на кубичната обемноцентрирана решетка е стенноцентрирана, а на стенноцентрираната - обемноцентрирана.

Необходимостта от въвеждането на обратната решетка възниква непосредствено от задачите за разлагане в ред на Фурие на функции, които са периодични по отношение на правата решетка. Понятието "обратна решетка" се оказва много полезно при разработване на теорията на дифракция на рентгенови и други вълни в кристалите, както и за по-лесното решаване на много кристалографски задачи.

Обратната решетка се оказва полезна и при описване на трептенията на атомите в кристалите и при квантовомеханичното изучаване на движението на електрона в периодично поле.

4. Стана ясно, че на всяка права пространствена решетка с основни вектори $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ отговаря съответна обратна пространствена решетка. Елементарната клетка на обратната решетка вместо с паралелепипеда с ръбове $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ може да се представи със съответните елементарни клетки на Вигнер-Зайтц. Тя се получава, като

от даден възел на обратната решетка се прекарат векторите на транслация, които го съединяват с най-близките му съседи. През средата на всеки от тези вектори се прекарват перпендикулярни на тях равнини. Тези равнини заграждат област от пространството на обратната решетка, която се нарича първа зона на Брулиен. В широкия смисъл на думата зоната на Брулиен може да се разглежда като елементарна клетка на обратната решетка. За стенноцентрираната кубична решетка първата зона на Брулиен има вида, показан на фиг. 1.10. Зоните на Брулиен са удобни при описване състоянието на електроните в твърдите тела.



Фиг. 1.10.
Първа зона на Брулиен при стенноцентрирана кубична решетка.

&1.4. Индекси на Милер

1. В реалните тримерни кристали често възниква необходимостта дадена кристалографска равнина или направление да бъдат указани. Това става с т.нар. индекси на Милер. Определянето им за дадена фамилия равнини става по следния начин:

- намират се координатите на точките, в които дадена равнина от тази фамилия пресича координатните оси. Тези координати (x_i) се записват в единици a_1, a_2, a_3:

$$x_1 = n_1 \left|\vec{a}_1\right|, x_2 = n_2 \left|\vec{a}_2\right|, x_3 = n_3 \left|\vec{a}_3\right|. \qquad (1.9.)$$

Произведенията $n_i \left|\vec{a}_i\right|$ от (1.9.) достатъчно точно дефинират положението на равнината, но не се използват, тъй като са доста тромави. По-кратките означения (n_1, n_2, n_3) също не се използват.

- намират се реципрочните стойности на получените числа n_i и се привеждат към тяхното най-малко общо кратно. Числата h, k, l , определени от $h : k : l = \frac{1}{n_1} : \frac{1}{n_2} : \frac{1}{n_3}$ като най-малките цели числа представляват индексите на Милер.

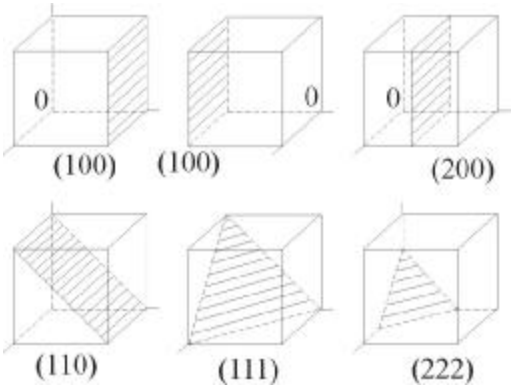
Например, нека дадената равнина пресича координатните оси в точки с координати (4, 1, 2). Реципрочните стойности на тези числа са $\left(\frac{1}{4}, 1, \frac{1}{2}\right)$. Приведени под общ знаменател са $\left(\frac{1}{4}, \frac{4}{4}, \frac{2}{4}\right)$. Следователно индексите на Милер са (1 4 2) - записват се по този начин в малки скоби. Ако една равнина пресича координатната ос в безкрайността, съответният индекс на Милер е нула. Ако пък равнината пресича дадена ос в областта на отрицателните значения на координатите, върху съответния индекс се поставя знака “минус”.

Този начин за определяне на индексите на Милер е свързан с въвеждането на понятието обратна решетка.

Доказва се, че транслационният вектор на обратната решетка $\vec{b}_\xi$ (1.7.) е перпендикулярен на фамилията равнини на правата решетка, чиито Милерови индекси $h\ k\ l$ се отнасят както целите числа x_1, x_2, x_3, т.е. ако е изпълнено $h : k : l = x_1 : x_2 : x_3$, векторът $\vec{b}_\xi$ е перпендикулярен на фамилията равнини $(h\ k\ l)$.

Осен това разстоянието $d_{h\ k\ l}$ между две съседни равнини от фамилията равнини ($h\ k\ l$) в правата кристална решетка е равно на $\frac{1}{b_{hkl}}$.

Използването и определянето на индексите на Милер за кубична решетка е показано с примерите на фиг. 1.11.



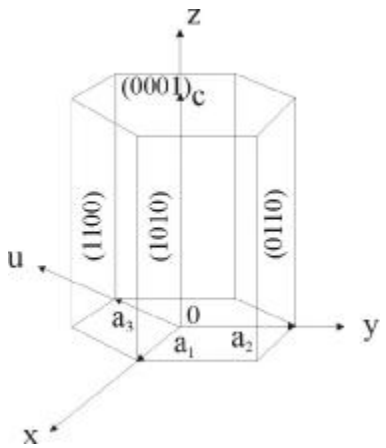
Фиг. 1.11.
Някои плоскости от кубична решетка, определени с индексите на Милер.

За хексагоналните и тригонални кристали кристалографските равнини могат също да бъдат описвани с помощта на три индекса на Милер. В тези случаи по-често се използват четири индекса *(h k i l)*, съответстващи на четирите оси, успоредни на векторите $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ и $\vec{c}$.

На фиг. 1.12. за хексагонален кристал са показани някои равнини с техните Милерови индекси.

Тъй като пълното описване на кристалната решетка може да стане и в тримерна координатна система, добавъчният индекс *i* не е независим, а е свързан с другите индекси (с първите два) с равенството $i = -(h + k)$.

2. Кристалографските направления по традиция се означават с три числа, поставени в квадратни скоби *[h k l]*. Това означение прилича на индексите на Милер за фамилия равнини и неволно може да възникне предположението, че направлението [*h k l*] винаги съществува на нормалата към равнината *(h k l)*. За съжаление, това е изпълнено само за кубичните кристални структури. В най-общия случай кристалографското направление се определя с набор от трите най-малки цели числа [*h k l*], които се отнасят едно към друго както косинусите на ъглите между това направление и осите, определени от векторите на елементарната клетка $(\vec{a}_i)$. С други думи числата *h, k, l* са пропорционални на координатите на вектора, успореден на даденото направление. Те са определени в координатната система, дефинирана от основните вектори $(\vec{a}_i)$ на елементарната клетка.



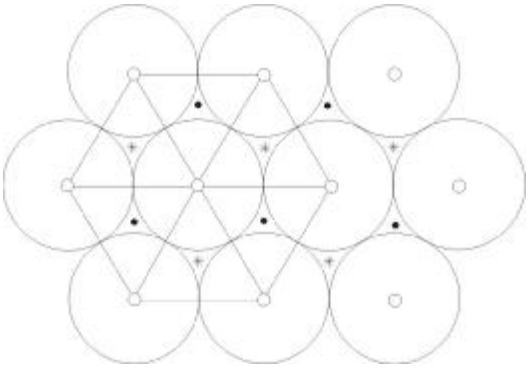
Фиг. 1.12.
Някои плоскости от кехсагонална решетка, определени с индексите на Милер.

&1.5. Структура на идеалните кристали

1. Подреждането на частиците в кристалната решетка би могло да се реши квантово-механично като многочастична задача на взаимодействие между електроните и ядрата в решетката. По същество тази задача е изключително сложна, поради което се използват опростени модели, като се отчитат свойствата и силите на взаимодействие между градивните частици. Един от тези модели разглежда частиците

като идеално твърди сфери (подобни на билярдни топки), а кристалните решетки се получават като различни техни подреждания в пространството. Този модел успешно се използва за кристали, изградени от атоми, йони или молекули, които имат сферична симетрия на електронната обвивка.

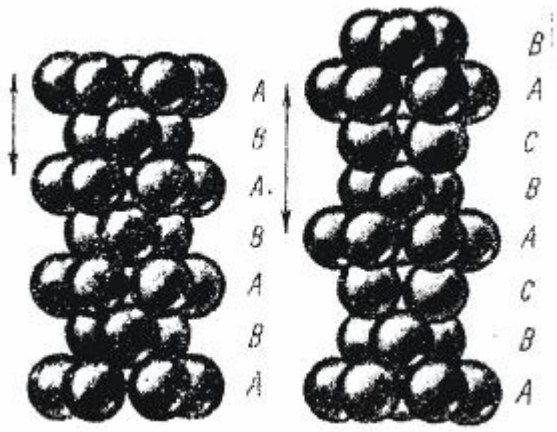
2.Едномерното най-плътно опаковане (подреждане) на сфери се получава, когато те плътно се допират една до друга и центровете им лежат на една права линия.



Фиг. 1.13.
Подреждане на атомите в плътноопакована кристална решетка.

В двумерния случай също съществува един-единствен начин за най-плътно подреждане, показан на фиг. 1.13. с големите кръгове. Всяка сфера е заградена от шест най-близки, допиращи се до нея съседни сфери, чиито центрове (малките светли кръгчета) образуват правилен шестоъгълник.

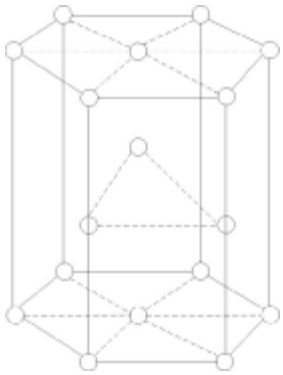
В тримерния случай обаче имаме различни възможности за подреждане на плътно опакованите слоеве от сфери, разположени един над друг. Нека приемем за първи слой (означен с *A*) сферите, чиито центрове са показани със светлите (малки) кръгчета на фиг. 1.13. За да легне вторият слой (*B*) най-плътно върху първия, неговите сфери трябва да се разположат над вдлъбнатините между сферите от първия слой. Тези вдлъбнатини са два вида, означени съответно с черна точка или звездичка на фиг. 1.13. Очевидно, центровете на сферите от втория слой могат да се намират или само над вдлъбнатините, означени с черна точка, или само над звездичките. Двете възможности за подреждане на слоя *B* върху слоя *A* по нищо не отличават получените две двуслойни решетки една от друга. Начинът, по който се подрежда третият слой от сфери *C* , обаче позволява да се получат различни видове кристални решетки с най-плътна опаковка. Третият слой *C* може да се разположи така, че да е тъждествен със слоя *A*, т.е. центровете на неговите сфери да се намират над центровете на сферите от слоя *A* (фиг. 1.14.”а”). Ако по-нататък слоевете продължават да се подреждат по същия начин: *ABABAB*. . . . ., се получава хексагонална кристална решетка с най-плътна опаковка.



Фиг. 1.14.
Подреждане на еднакви сфери в плътно опаковани плоскости: “а”-хексагонална плътно опакована с най-плътна опаковка, “б”-кубична плътно опакована.

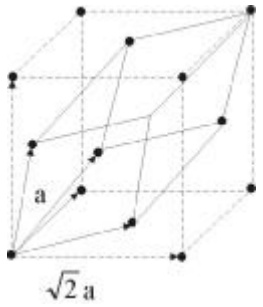
Елементарната клетка на получената по този начин кристална решетка има вида, показан на фиг. 1.15. (размерите на атомите са намалени за по-ясно представяне). Отношението на височината *c* на елементарната клетка на хексагоналната решетка с най-плътна опаковка и

разстоянието *a* между два най-близки съседа, наречено отношение между осите, е $\frac{c}{a} = 1{,}633$.



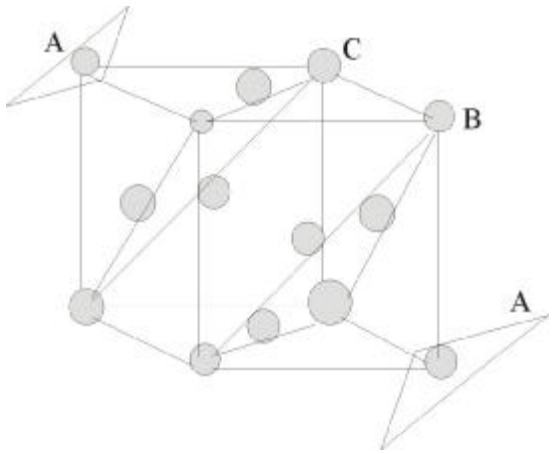
Фиг. 1.15.
Елементарна клетка на хексагонална решетка с най-плътна опаковка.

Другата най-плътна опаковка на сфери се получава, ако центровете на сферите от третия слой *C* се намират над тези вдлъбнатини от слоя *B*, които не се намират над центровете на сферите от слоя *A*. По този начин се получава решетка със следната последователност на слоевете: *ABCABCABCA* . . . . (фиг. 1.14.”б”). Начинът на избор на елементарната клетка на тази структура е показан на фиг. 1.16. с пунктирана линия и се нарича стенноцентрирана кубична решетка с най-плътна опаковка. От фиг. 1.16. се вижда, че в стенноцентрираната кубична решетка може да се впише простата ромбоедрична решетка с три вектора на транслация $\vec{a}$, сключващи ъгъл 60^o. В такъв случай векторът на транслация на кубичната решетка е $\sqrt{2}a$. В обема на този куб се съдържа толкова вещество, колкото в четири прости ромбоедрични решетки. При избора на кубична решетка плоскостта от сфери *A* минава през долния ляв атом и при движение по диагонала на куба следват слоевете *B* и *C* (фиг. 1.17.). Така избраната елементарна клетка не е минималната възможна, но е много удобна, тъй като притежава кубична симетрия.



Фиг. 1.16.
Стенноцентрирана кубична решетка с най-плътна опаковка.

Кубичната решетка с най-плътна опаковка е най-компактната от всички кубични решетки. Частта от пространството, заето от сферите, е 74% от общия обем на кристалната решетка. Междините между най-плътно подредените сфери са два типа: единият - тетраедрични междини между три сфери. Лесно се пресмята, че в тях може да се помести друга сфера с най-голям радиус $r = 0{,}225\ R$ (R - радиус на основните сфери). Вторият вид междини се образува от шест сфери, плътно допрени една до друга и се наричат октаедрични. В тях може да се помести друга сфера с най-голям радиус $r = 0{,}414\ R$. На всяка основна сфера с най-плътна опаковка се падат средно една октаедрична и две тетраедрични междини. При пълно или частично запълване на тези

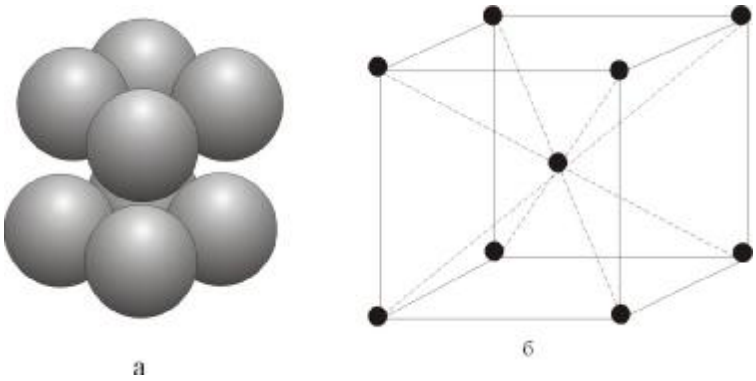


Фиг. 1.17.
Елементарна клетка на стенноцентрирана кубична решетка с най-плътна опаковка.

междини със сфери с по-малък радиус могат да се получат голям брой нови кристални решетки.

Броят на най-близките съседи на една частица в кристалната решетка се нарича координационно число (*К*). При кристални решетки с най-плътна опаковка от еднакви сфери всеки атом има 12 (*К = 12*) най-близки съседа: 6 в съответния му слой и по 3 в слоя отгоре и в слоя отдолу.

Обемноцентрираната кубична структура, изградена от сфери с еднакъв радиус, няма най-плътна опаковка на сферите. Подреждането им се извършва по начин, показан на фиг. 1.18 "а".



Фиг. 1.18.
Модел на обемноцентрирана кубична решетка, изградена от еднакви сфери - "а" и елементарна клетка на решетката –"б".

Елементарната клетка на тази структура (фиг. 1.18. "б") съвпада с обемноцентрираната елементарната клетка на кубичната сингония. Коефициентът на запълване в случая е 68%, а координационното число *К = 8*. В тези решетки се образуват тетраедрични и октаедрични междини. Максималният радиус на друга сфера, която може да се помести в тетраедричната междина е *r = 0,291 R*, а в октаедричната - *r = 0,154 R*. На една основна сфера от обемноцентрираната кубична решетка се падат средно шест тетраедрични и три октаедрични междини.

По аналогичен начин се изгражда простата кубична структура от сфери с еднакъв радиус. При нея координационното число е *К = 6*, а степента на запълване - 52%.

3. За металите при нормални условия най-често срещаните кристални структури са плътно опакованите. Стенноцентрирани кубични решетки имат Cu, Ag, Au, Al, Th, Pb, Rh, Pt, хексагонални - Be, Mg, Zn, Cd, Re. Обемноцентрирани кубични решетки имат Li, Na, K, V, Ta, α-Fe, α-Cr, Mo, α-W, β-Zr. Редица метали, например Hg, Ga, β-Sn, α-Mn, β-W имат сложни структури, поради което те се разглеждат като преходни между металите и валентните кристали. При много метали се среща явлението алотропия - наличие на няколко кристални структури. При много високи налягания всички метали преминават в алотропни модификации с най-плътна опаковка.

Благородните газове в твърдо състояние имат кубична стенноцентрирана кристална решетка. Изключение прави хелият, който има хексагонална решетка с най-плътна опаковка.

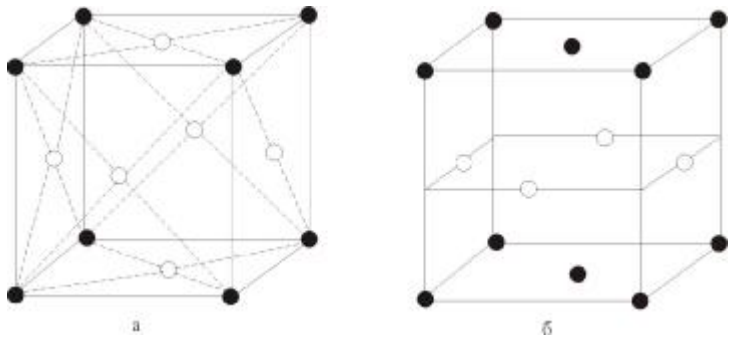
Кристалната решетка на диаманта е типичен пример за кристална решетка на валентни кристали. Структурата й се обуславя не от размерите на йоните и стремежа към най-плътна опаковка, а от насочеността на валентните връзки. Елементарната клетка на диаманта е показана на фиг. 1.9."б". Тя може да се разглежда като съставена от две стенноцентрирани кубични решетки на въглеродните атоми, отместени една от друга по диагонала на куба на 1/4 от дължината му.

Сплавите на металите представляват твърди разтвори, които могат да бъдат получени чрез заместване на атомите от кристалната решетка на единия метал с атоми от другия метал или чрез внедряване на атоми от втория метал между атомите на кристалната решетка на първия метал.

Видът на твърдия разтвор зависи от размерите на атомите на кристалната решетка, която играе ролята на разтворител и на веществото, което се разтваря в нея. Когато размерите на атомите на двете вещества, респективно на двата метала, са сравними, обикновено се получават разтвори на заместване. Такива сплави в произволно съотношение помежду си могат да образуват Cu, Ag и Au; Cu и Zn и др.

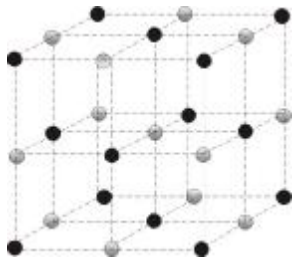
На фиг. 1.19. са показани кристалните решетки на интерметалните съединения Cu_3Au, CuAu.

Твърди разтвори на внедряване се получават, когато разтваряните атоми имат сравнително малък атомен радиус. Пример за такива твърди разтвори са разтворите на N, C, B, H в кристални решетки на Fe, Ni, Co, Pt и др.



Фиг. 1.19.
Кристални решетки на интерметалните съединения Cu_3Au -"а" и CuAu -"б".

Йоните в йонните кристали също могат да се разглеждат като твърди сфери с определен радиус. Обикновено радиусите на анионите и катионите, които изграждат кристала, са твърде различни. В такива случаи кристалната решетка може да се разглежда като плътна опаковка от единия вид йони, междините между които са запълнени от другия вид йони.



Фиг. 1.20.
Елементарна клетка на кристална решетка на NaCl.

Една от най-разпространените прости структури при йонните кристали е тази на NaCl (фиг. 1.20.) Кубичната решетка на NaCl се състои от две стенноцентрирани подрешетки на натрия и на хлора, отместени една спрямо друга с половината от диагонала на куба. Тя може да се разглежда и като образувана от най-плътна стенноцентрирана кубична опаковка от хлорни аниони, чиито октаедрични междини са запълнени с по-малките натриеви катиони.

Сведения за кристалните структури и техните параметри могат да се намерят в справочната литература. Тук поместваме характеристики само на кристалните структури на някои химични елементи (Табл. 1.3.).

Таблица 1.3.

Характеристики на кристалните структури на някои химични елементи

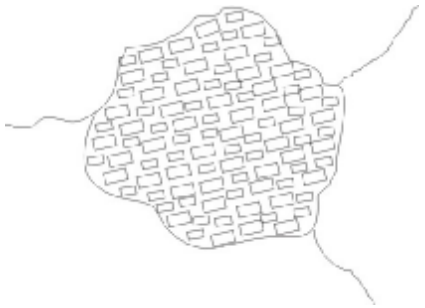
Елемент	Струк-тура	Плътност g/cm^3 (при 20^0C)	Константа на решетката при стайна температура		Атомен обем, cm^3/mol	Разстояние между най-близките съседни атоми A
			a	c		
1	2	3	4		5	6
Алуминий	сцк	2,70	4,04		9,99	2,86
Аргон	сцк		5,43 (20^0К)			3,83
Барий	оцк	3,5	5,01		39	4,34
Берилий	хекс.	1,82	2,27	3,59	4,96	2,22
Бор	слож.	2,3			4,7	
Ванадий	оцк	6,0	3,03		8,5	2,63
Волфрам	оцк	19,3	3,16		9,53	2,73
Гадолиний	хекс.	7,95	3,62	5,75	19,7	3,55
Хелий	хекс.		3,57 (2^oК)	5,83		3,57
Германий	диамант	5,36	5,65		13,5	2,44
Желязо (α)	оцк	7,87	2,86		7,1	2,48
Злато	сцк	19,32	4,07		10,2	2,88
Кадмий	хекс.	8,65	2,97	5,61	13,0	2,97
Калий	оцк	0,86	5,33		45	4,62
Калций	сцк	1,55	5,56		25,9	3,93
Кобалт	хекс.	8,9	2,51	4,07	6,6	2,50
Силиций	диамант	2,33	5,43		12,0	2,35
Ксенон	сцк		6,24 (92^oК)			4,41
Лантан	сцк	6,15	5,29			3,73
Литий	оцк	0,53	3,50		13	3,03
Магнезий	хекс.	1,74	3,20	5,20	14,0	3,19
Манган	слож.	7,43			7,39	2,24
Мед	сцк	8,96	3,61		7,09	2,55
Молибден	оцк	10,2	3,14		9,41	2,72
Натрий	оцк	0,97	4,28		24	3,71
Неон	сцк		4,52 (20^oК)			3,20
Никел		8,90	3,52		6,59	2,49
Ниобий	оцк	8,57	3,29		10,8	2,85
Калай	диамант	5,75	6,46			
Паладий	сцк	12,0	3,88		8,89	2,74
Платина	сцк	21,45	3,92		9,10	2,77
Рубидий	оцк	1,53	5,62 (92^oК)		55,9	4,87
Олово	сцк	11,34	4,94		18,27	3,49
Сребро	сцк	10,49	4,08		10,28	2,88
Стронций	сцк	2,6	6,05		34	4,30
Талий	хекс.	11,85	3,45	5,51	17,24	3,40
Тантал	оцк	16,6	3,30		10,9	2,85
Титан	хекс.	4,54	2,95	4,73	10,6	2,91
Въглерод	диамант	3,51	3,56			1,54
Уран	слож.	18,7			12,7	2,76
Хром	оцк	7,19	2,88		7,23	2,49
Цезий	оцк	1,9	6,05 (92^oК)		70	5,24
Церий	сцк	6,9	5,14		20	3,64
Цинк	хекс.	7,13	2,66	4,94	9,17	2,66
Цирконий	оцк	6,5	3,61 (850^oК)		14	3,16

Г Л А В А В Т О Р А

СТРУКТУРА НА РЕАЛНИТЕ КРИСТАЛИ

& 2.1.Видове дефекти в кристалната структура

1. Реалните чисти твърди тела най-често са поликристални. Състоят се от голямо количество различно ориентирани кристалчета, наречени зърна или кристалити. Тази структура е типична за металите. Зърната в метала също не са еднородни кристали, а се състоят от много малки кристални блокчета с линейни размери 10^{-7} - 10^{-5} m. Блокчетата са разориентирани едно спрямо друго на сравнително малки ъгли (на няколко минути) и образуват своеобразна мозаечна структура на зърната (фиг. 2.1.)



Фиг. 2.1.
Схематично представяне на мозаечна структура на зърната.

Следователно решетките на реалните кристали показват редица отклонения от идеалната правилна кристална структура, т.е. от пълната транслационна симетрия. Най-общо тези отклонения се наричат дефекти. Те оказват съществено влияние върху много от свойствата на твърдите тела, което прави обосновано тяхното познаване.

Процесите на пренасяне на маса през кристала, т.е. взаимната дифузия, химичните реакции в твърдо състояние и др., са тясно свързани с природата и миграцията на дефекти, нещо, което не би съществувало в идеалните структури. Дефектите силно влияят и на физичните свойства на твърдите тела. Те рязко изменят якостта, пластичността, границите на еластичност, топлинната и електричната проводимост, оптичните свойства и др. Природата и поведението на дефектите в полупроводниците определят типа на тяхната проводимост и фотопроводимост, спектрите на абсорбция на светлината, луминесценцията и др.

2. Малката подвижност и голямото време на живот на дефектите позволява те да бъдат описвани с някои нагледни геометрични модели и класифицирани по чисто геометричен признак. По този критерий дефектите се делят на обемни (тримерни), повърхнинни (двумерни), линейни (еднородни) и точкови.

Обемните дефекти са микроскопични празнини в кристалната решетка, пори, чужди частици или частици с друга фаза.

Повърхностните дефекти са двумерно нарушение на идеалната кристална структура - например границите между кристалите - двойници, между кристалитите (зърната), мозаечните блокчета и др. Към този тип дефекти трябва да бъдат отнесени и стените на кристалите, тъй като там транслационната симетрия се нарушава. Двумерни дефекти могат да възникнат и вътре в кристала, като го разделят на области с различна ориентация на кристалната решетка. При кристални решетки с най-плътни опаковки от еднакви сфери могат да възникват повърхнини (повърхнинни дефекти), в които се изменя начинът на опаковка - от хексагонална тя преминава в стенноцентрирана кубична и обратно *(ABAB¦CABC¦ABAB).*

Линейните дефекти, наречени още дислокации, представляват нарушение в правилното подреждане на частиците, съсредоточено около дадена линия (§2.3.).

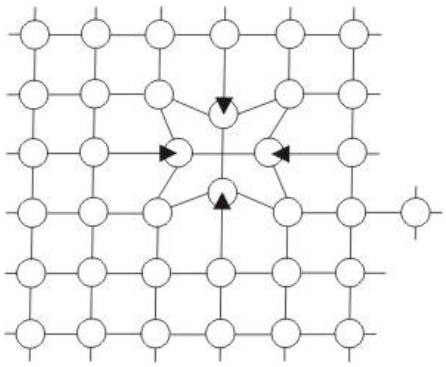
Когато нарушението на идеалната кристална решетка е около една точка, т.е. и в трите измерения не превишава едно или няколко междуатомни разстояния, дефектът се нарича точков.

Общият брой на всеки вид дефекти в кристалната решетка зависи както от температурата, така и от начина, по който е бил получен кристалът, а също и от всички въздействия, на които е бил подложен.

§2.2. Точкови дефекти

1. Един от възможните видове точкови дефекти са ваканциите в решетката, т.е. липсата на атоми, йони или молекули в кристалната решетка. Този вид дефекти се наричат още дефекти по Шотки.

Един от възможните механизми за възникване на дефекти по Шотки е отделянето на атоми или йони от повърхността на кристала и преминаването им в пара (пълно изпарение) или в абсорбирано състояние на повърхността на кристала. (фиг. 2.2.).



Фиг. 2.2.
Схема на дефекти по Шотки (ваканции) в двумерна кубична структура.

При това на повърхността на кристала се образуват ваканции, които дифундират във вътрешността му чрез последователно заместване с атоми от кристалната решетка. Този процес Френкел нарича “разтваряне на празно пространство в кристала”. В резултат на това плътността на кристала намалява.

2. В условия на топлинно равновесие броят на вакантните места може да се пресметне от най-общи термодинамични съображения. Образуването на ваканции води до увеличаване ентропията на системата (с DS) и до намаляване на свободната енергия (с DF) в сравнение с идеалната кристална решетка.

Общият брой на начините, по които могат да се създадат n ваканции в кристалната решетка, съставена от N атома или йона от един и същ вид, е

$$\frac{N!}{(N-n)!n!}. \qquad (2.1.)$$

Съгласно закона на Болцман нарастването на ентропията на кристала при образуване на ваканции ще бъде

$$\Delta S = k \ln\left[\frac{N!}{(N-n)!n!}\right]. \qquad (2.2.)$$

Ако означим с W_1 енергията, необходима за образуване на една ваканция (за пренасянето на един атом от вътрешността на кристала до адсорбирано състояние на повърхността), получаването на n дефекта по Шотки ще доведе до увеличаване на вътрешната енергия на кристала с $DU = n.W$.

Тогава за изменението на свободната енергия на кристала получаваме

$$\Delta F = \Delta U - \Delta ST = nW_1 - kT \ln\left[\frac{N!}{(N-n)!n!}\right] \qquad (2.3.)$$

Тъй като n и N са големи числа, за техните факториели може да се използва приближената формула на Стирлинг – $ln\ x! = x\ lnx - x$, т.е.

$$\ln\left[\frac{N!}{(N-n)!n!}\right] = N\ln N - (N-n)\ln(N-n) - n\ln n ,$$

и за изменението на свободната енергия се получава

$$\Delta F = nW_1 - kT\,[N\ln N - (N-n)\ln(N-n) - n\ln n] . \qquad (2.4.)$$

В състояние на термодинамично равновесие при постоянен обем изменението на свободната енергия има минимум, т.е. $\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial n}\right)_{T=const} = 0$, откъдето може да се определи най-вероятната стойност за броя на ваканциите n.

Тогава от (2.4.) се получава

$$\frac{n}{N-n} = e^{-\frac{W_1}{kT}} \qquad (2.5.)$$

и при $n << N$, което винаги е изпълнено, тъй като при температури, близки до температурата на топене, броят на дефектите по Шотки трудно достигат 1-2% от броя на атомите в кристалната решетка, от (2.5.) следва, че

$$n = Ne^{-\frac{W_1}{kT}} . \qquad (2.6.)$$

Доказва се, че описаният процес за образуване на дефекти по Шотки отговаря и на образуване на двойки вакантни връзки (от положителен и отрицателен йон) в йонните кристали, като се запазва електрическата неутралност на йонния кристал. Броят на начините, по които могат да се образуват двойки катионна и анионна ваканция, е равен на квадрата на (2.1.). Тогава по аналогичен начин за броя на двойките йонни ваканции се получава

$$n = Ne^{-\frac{W_2}{2kT}}, \qquad (2.7.)$$

където W_2 е енергията, необходима за образуване на една двойка ваканции.

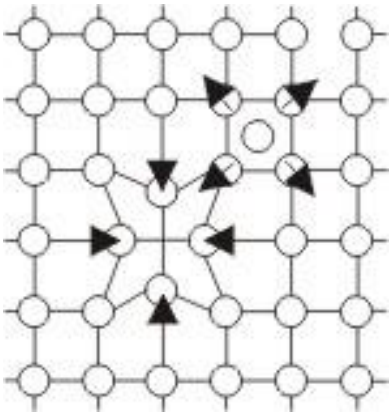
Например за NaCl $W_2 \approx 22{,}02\ eV$ и от (2.7.) при стайна температура се получава $n \approx 10^6\ cm^3$.

3. Както при газовете и течностите, така и при твърдите тела разпределението на енергията между градивните частици е неравномерно. При всяка температура в кристалите има атоми, чиято енергия е многократно по-голяма или по-малка от средната енергия. Атомите, притежаващи в даден момент достатъчно голяма енергия, могат не само да се отклоняват на значителни разстояния от равновесното си положение, но и преодолявайки потенциалната бариера, създавана от съседните атоми, да преминат в ново обкръжение. Според Френкел тези атоми се "изпаряват" от своите възли и "кондензират" в междувъзлията. Този процес е свързан с едновременната поява на ваканция и внедрен атом в междувъзлието (дислоциран атом).

Такъв вид точкови дефекти, състоящи се от двойка ваканция – атом в междувъзлието, се наричат дефекти по Френкел (фиг. 2.3.).

Когато броят на дефектите по Френкел е много по-малък от общия брой заети места N и от броя на междините N' в решетката, по описания вече начин се доказва, че

$$n = \sqrt{N.N'}\,e^{-\frac{W_3}{kT}} , \qquad (2.8.)$$



Фиг. 2.3.
Схеми на дефекти по Френкел.

където W_3 е енергията, необходима за преминаване на един атом от неговото нормално място в междините на кристалната решетка

4. При дадена температура и термодинамично равновесие в резултат на енергетични флуктуации в кристалите съществува определена концентрация на дефектите по Шотки и по Френкел. Техният брой се определя съответно с (2.6) и (2.8.). Освен това в кристалите могат да възникнат точкови дефекти, породени и от други причини.

Един от методите за увеличаване на концентрацията на точковите дефекти (за дадена температура) е чрез рязко охлаждане на кристалите. Този процес в практиката се нарича закаляване.

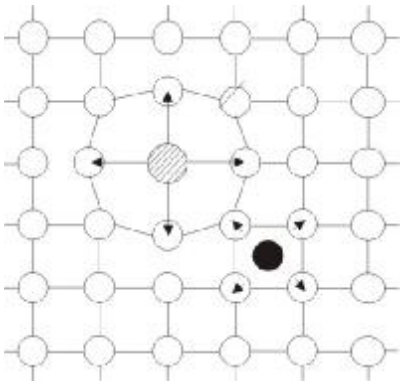
Допълнителни дефекти могат да се създадат и чрез силна деформация на кристалната решетка - чрез коване или изтегляне. При тази обработка решетката запазва своята кристална природа, но възникват много структурни дефекти, в т.ч. и точкови.

Количеството на точковите дефекти може да се увеличи и чрез бомбардировка на твърдите тела с ускорени частици (главно йони, протони, неутрони). В този случай се образуват главно дефекти по Френкел. Техният брой зависи не от температурата, а от природата на кристала и от вида и енергията на бомбардиращите частици. По този метод могат да се получават големи концентрации на дефектите, което води до съществено изменение на свойствата на материалите.

Намаляването на концентрацията на допълнително създадените дефекти става чрез загряване до определени температури. Този процес се нарича отгряване.

5. Примесите в твърдите тела оказват съществено влияние на техните свойства. Съвременните методи за получаване на свръхчисти вещества позволяват концентрацията на примесите да се намали до 10^{-9} % (10^{11} примесни атома в 1 cm^3) и въпреки това те съществуват.

В зависимост от тяхната природа и количество, примесите съществуват или като разтворени атоми или под формата на по-големи или по-малки включвания. Разтворените атоми могат да се внедрят в междувъзлията или да заместят част от основните атоми във възлите на решетката. В първия случай твърдият разтвор се нарича разтвор на внедряване, във втория – разтвор на заместване. Примесните атоми по своята физическа природа и размери се различават от основните атоми, поради което предизвикват деформация на решетката (фиг. 2.4.).



Фиг. 2.4.
Схема на примесни атоми на заместване и на внедряване.

6. Когато прозрачни кристали на халогенни съединения се загряват в съответните метални пари, те се оцветяват. Например NaCl в Na пари се оцветяват в жълто, KCl в K пари – в червено и т.н. Оцветяването се дължи на образуването на особен вид точкови дефекти, наречени цветни центри. Най-простият вид от този тип дефекти, представляващ анионна ваканция със свързан към нея

електрон, се нарича F-център. Двойка съседни F-центъра се наричат M-център, тройка съседни F-центъра – R-център и т.н. Съществуват и по-сложни комбинации от прости дефекти.

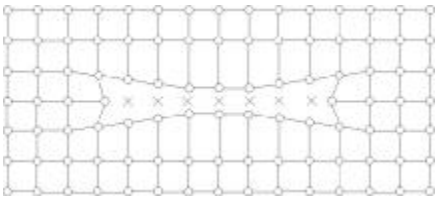
7. Електронните дефекти представляват нарушение в разпределението на електронните заряди в твърдите тела. Тук не става дума за отклонение от пълната равномерност на разпределение в обема на елементарната клетка, тъй като там то по принцип не е равномерно. Електронните дефекти са отклонения от нормалната периодичност на разпределение на електронните заряди или енергии. Локалното нарушаване на разпределението на зарядите обикновено се дължи на геометрични дефекти в кристала. Например примесният атом може да има заряд, различен от атомите на основната структура. Ваканцията или внедреният атом по аналогичен начин води до изменение на електрическата плътност. Дори и в идеалната кристална решетка електроните могат да се движат по такъв начин, че да се създават локални флуктуации на електричния заряд. Най-съществен пример за съществуване на електронни дефекти са възникващите в полупроводниците потоци от положителни и отрицателни частици, което обуславя *p-n* преходите.

&2.3. Линейни дефекти

1. За разлика от точковите дефекти, които са ограничени в трите измерения, линейните дефекти се разпространяват на голяма дължина, като са ограничени в другите две измерения.

Линейните дефекти обикновено са верижки от дефекти и дислокации.

Верижките от ваканции (фиг. 2.5.) от дислоцирани или чужди атоми се получават при движение и групиране на точкови дефекти. Вероятността за тяхното образуване е голяма, но устойчивостта им е малка и поради това те не оказват съществено влияние върху свойствата на кристалите.



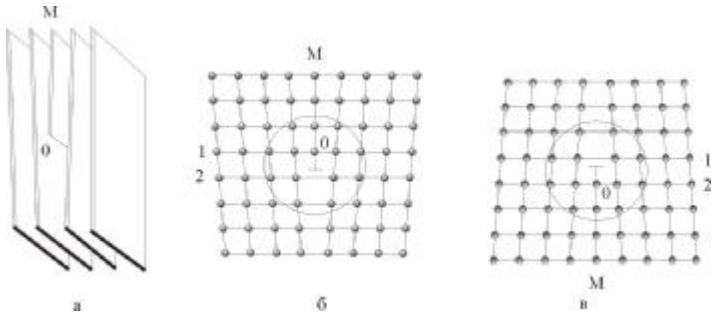
Фиг. 2.5.
Схема на верижка от ваканции.

Към устойчивите линейни дефекти се отнасят т.нар. дислокации.

Възможни са два гранични вида дислокации – прагови (краеви, ръбови) и винтови. Всъщност всяка конкретна дислокация обикновено представлява съчетание от тези два вида (много често те се наричат смесени). Въвеждането на граничните случаи е за удобство при тяхното геометрично описване.

2. Ако една атомна равнина (равнината *M* на фиг. 2.6.”а”) не преминава през целия кристал, а се прекъсва някъде вътре в него, краят на равнината образува линеен дефект (нарушение на решетката), който се нарича прагова дислокация (дислокация на Тейлор), а равнината *M* – екстраравнина.

На фиг. 2.6.”б” схематично е показано положението на атомите в равнина, перпендикулярна на праговата дислокация. “Излишната” атомна равнина (есктраравнината) се прекъсва в т.*O*, която се нарича център на дислокацията. Атомният ред *1*, преминаващ през т.*O*, има един атом в повече в сравнение с атомния ред *2*, разположен под него. Около центъра на дислокацията кристалната решетка е деформирана – областта е определена с пунктираната окръжност. В направление, перпендикулярно на чертежа, дислокацията преминава през целия кристал и излиза на повърхността му.



Фиг. 2.6.
Схема на прагова дислокация:
“а” – прекъсната атомна равнина OM,
“б” – положително дислокация,
“в” – отрицателна дислокация.

Ако екстраравнината е разположена в горната част на кристала (фиг.2.6.”б”), дислокацията се нарича положителна и се означава със знака ⊥, ако е в долната част на кристала – отрицателна и се означава със знака ⊤ (фиг. 2.6.”в”). Делението на дислокациите на положителни и отрицателни е условно, но има значение, когато се разглеждат динамиката и взаимодействието между близкостоящи дислокации. Едноименните се отблъскват, а разноименните се привличат.

3. За да се определи наличието и видът на дислокациите, се използва т.нар. контур и вектор на Бюргерс.

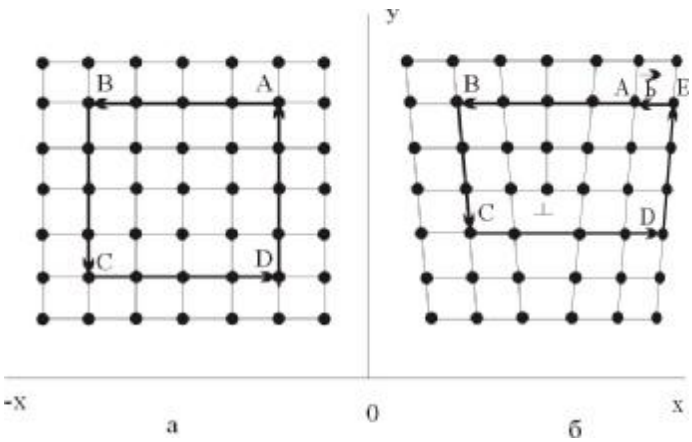
В идеален (бездефектен) кристал мислено се прекарва затворен контур *ABCDA*, съставен от вектори, имащи дължина едно междуатомно разстояние (фиг. 2.7.”а”).

След това точно такъв контур - със същия брой “стъпки” във всяка от страните и в същото направление се построява около дефекта в реалния кристал (фиг. 2.7.”б”).

Ако контурът в реалния кристал не се затваря, разглежданият дефект е дислокация. Допълнителният вектор b за затваряне на контура се нарича вектор на Бюргерс, а контурът – контур на Бюргерс.

Големината на вектора на Бюргерс характеризира енергията на еластичната деформация в решетката, предизвикана от дислокацията. Когато векторът на Бюргерс е равен на едно междуатомното разстояние, дислокацията се нарича единична, а когато е от повече атомни разстояния – многократна.

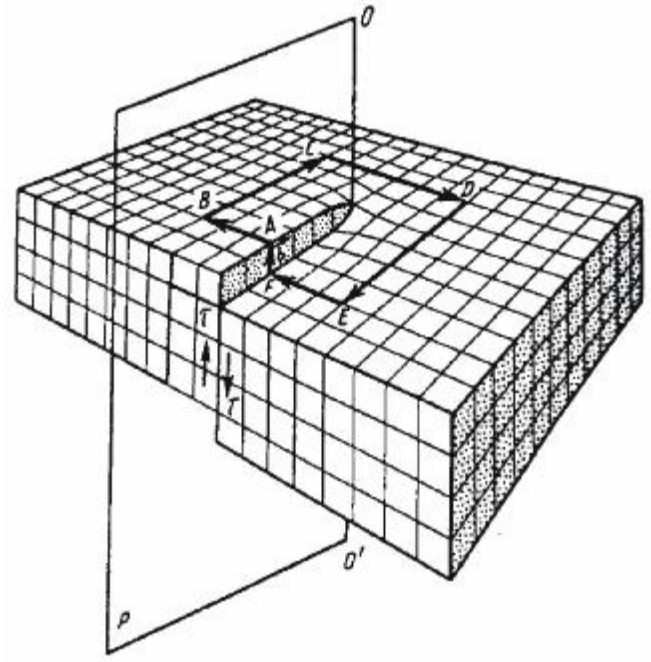
4. Когато под действие на тангенциално напрежение t по равнината P се извърши преместване на една част от кристала по отношение на останалата, както е показано на фиг. 2.8., се получава винтова дислокация. От фигурата се вижда, че в деформираната част от кристала отместването е извършено на едно атомно разстояние. Зад линията OO', до която е достигнало отместването, се запазва правилното подреждане на атомите, характерно за бездефектния кристал. В близост до линията OO', вляво и вдясно атомните плоскости са отместени една спрямо друга. Линията OO' се нарича ос на дислокацията. Фамилията успоредни кристалографски равнини, перпендикулярни на оста на дислокацията, се превръщат в една винтова повърхност, откъдето идва и



Фиг. 2.7.
Контур и вектор на Бюргерс
при прагова дислокация - “б”,
“а” – контур при идеален кристал.

наименованието на дислокацията. В зависимост от посоката на въртене (условно избрана) винтовите дислокации могат да бъдат леви и десни.

На фиг. 2.8. е показан и контурът на Бюргерс (*ABCDEFA*). За затварянето на контура е необходим допълнителният вектор $b = FA$ (векторът на Бюргерс), успореден на оста на дислокацията.



Фиг. 2.8
Винтова дислокация с означен контур на Бюргерс.

5. Наличието на дислокация води до деформация на кристалната решетка около нея и до натрупване на вътрешна енергия, която пък влияе на движението на примесните атоми и на другите точкови дефекти. В областта на свиване на кристалната решетка по-лесно дифундират примесните атоми с малки радиуси, а в областта на разтягане – атомите с по-големи радиуси. По този начин концентрацията на примесните атоми около дислокациите нараства и те се оказват обвити от облак от примесни атоми. Тези съображения са изказани за първи път от Котрел и затова в литературата често се използва терминът облак на Котрел. Тези зони оказват съществено влияние върху определени свойства на кристалите, които зависят от микроразпределението на примесите.

6. Дислокациите се образуват в процеса на израстване на кристалите, при пластична деформация, на границите на зърната и мозаечните блокове, при натрупвани на ваканции и т.н.

Съществуват редица методи за откриване и наблюдаване на дислокациите. Класическият металографски метод за наблюдаване на дислокациите се състои в избирателно разтваряне на полираната повърхност на кристала (травление). За целта повърхността се подлага на разяждане с подходящи химикали. Около всяка точка, в която излиза ос на дислокация, разяждането протича по-бързо и се образува малка ямка, която може да се наблюдава с металографски микроскоп.

Наред с този класически метод за изучаване на дислокациите през последните години са разработени рентгенови методи, използва се електронната и йонната микроскопия.

Като количествена характеристика за съществуващите в даден кристал дислокации се използва величината плътност на дислокациите. По определение тя е равна на броя на дислокационните линии, пресичащи единица площ от повърхността на кристала. В най-съвършените силициеви и германиеви кристали тази величина достига 10^2-10^3 cm^{-2}, в металните недеформирани кристали - 10^5-10^6 cm^{-2}, а в силно деформираните 10^2-10^3 cm^{-2}.

ГЛАВА ТРЕТА

МЕЖДУАТОМНИ ВРЪЗКИ

&3.1. Видове връзки. Енергия на връзката

1. Съществуването на твърдите тела се дължи на възникналите сили на взаимодействие между структурните частици при приближаването им на достатъчно малки разстояния. Тези частици могат да бъдат атоми, йони, молекули. За да са устойчиви структурите, е необходимо силите да имат двойствен характер, т.е. да бъдат сили на привличане, които да възпрепятстват отделянето на частиците една от друга, и сили на отблъскване, които да не позволяват частиците да се сливат.

2. Силите на връзка почти изцяло имат електростатична природа. Ролята на магнитното взаимодействие е незначителна, а на гравитационното – нищожна. Въпреки това междуатомните връзки съществено се отличават от междумолекулните.

Изграждането на междуатомните връзки е съпроводено със сериозно изменение в структурата, най-вече на външните (валентни) електронни облаци на свързващите се атоми. Характерът на изменението зависи от природата на атомите и състоянието на електроните, образуващи връзката. В зависимост от това съществуват три основни вида междуатомни (химични) връзки: ковалентна, йонна и метална.

При междумолекулните взаимодействия атомните групи, най-общо, запазват индивидуалната си електронна структура и своите микросвойства. Образуваната връзка се нарича вандерваалсова (според вида на възникващите сили) или молекулна.

3. Рязка граница между отделните видове връзки е трудно да се прекара. Има твърди тела, които притежават свойства, характерни за няколко типа връзки. В този случай връзката или се разглежда като отделен вид, например водородна, координационна и др., или се преценява преобладаващият дял на даден тип. В повечето случаи това става по енергията на връзката между частиците. Тя се дефинира като разлика между енергията на свързаното състояние на системата от частици (най-често две или един mol) и енергията на състоянието, при което частиците са безкрайно отдалечени една от друга. По абсолютна стойност енергията на връзка е равна на работата, необходима за разпадане на системата на съставящите я частици. Енергията на връзката е отрицателна величина, тъй като при образуване на свързано състояние винаги се отделя енергия.

4. Вида на връзка между градивните частици на твърдите тела оказва съществено влияние на тяхната структура, а оттам и на техните свойства. Не съществува универсален начин за класификация на твърдите тела. Принципът на групиране основно зависи от конкретно разглеждания проблем. Един от съществуващите критерии за класификация на кристалните тела е според характера на силите на връзка между структурните частици. В този случай твърдите тела се делят на четири основни групи: йонни кристали, ковалентни (валентни) кристали, метални и молекулни кристали.

В Табл. 3.1. са дадени някои типични свойства на кристали, представители на различните видове връзки.

Таблица 3.1.

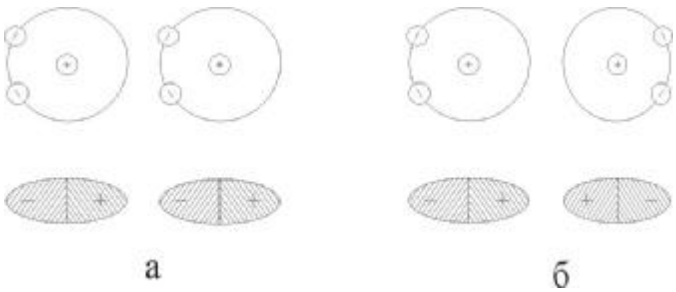
Вид връзка	Вещество	Кристална структура	Енергия на връзката, eV/molecule	r_0, A	Характерни свойства
Дисперсионна	Ar Cl H	к.с.ц. хексагонална к.п.о.	0,1 0,3 0,01	3,76 4,34 3,75	ниска температура на топене и кипене, голяма свиваемост, диелектрици
Ковалентна	Si InSb Mg_2Sn	кубична кубична кубична	3,7 3,4 1,0	2,35 2,80 2,92	ниска свиваемост и голяма твърдост, диелектрици или полупроводници
Йонна	KCl AgBr BaF_2	кубична кубична кубична	7,3 5,4 17,3	3,14 2,88 2,69	доста пластични, диелектрици при ниски температури; дефектите на решетката обуславят йонната проводимост при високи температури
Водородна	лед	хексагонална	0,5	1,75	голям брой алотропни модификации, добри диелектрични свойства
Метална	Na Ag Ni	к.с.ц. к.с.ц. к.с.ц.	1,1 3,0 4,4	3,75 2,88 2,48	големи междуатомни разстояния, и високо координационно число, добри проводници

к.о.с. - кубична обемноцентрирана,
к.с.ц. - кубична стенноцентрирана,
к.п.о. - кубична плътна опаковка.

&3.2. Молекулна връзка. Сили на Ван-дер-Ваалс

1. Образуването на молекулна връзка, съответно на молекулни кристали, се дължи на силите на Ван-дер-Ваалс. Те могат да възникнат между всякакви атоми и молекули и са въведени най-напред за обясняване на поправъчните коефициенти в уравнението на Ван-дер-Ваалс за реалните газове. В почти чист вид тези сили се проявяват между молекулите с наситена химична връзка (O_2, N_2, H_2, CH_4. . .) и атомите на инертните газове (He, Ar, Ne, Kr. . .). В най-общия случай молекулната връзка включва дисперсно, ориентирано и индукционно взаимодействие.

2. Прост пример за дисперсна връзка е взаимодействието между два хелиеви атома, схематично показано на фиг. 3.1.



Фиг. 3.1.
Схема на взаимодействие между два хелиеви атома: "а" – на привличане, "б" – на отблъскване.

Електронната плътност на хелиевия атом има сферична симетрия. Това означава, че средната стойност на диполния момент на атома е нула.

В действителност във всеки момент електроните се намират в определена област от пространството, създавайки моментни, бързо променящи се диполни моменти.

При приближаване на два хелиеви атома настъпва съгласувана промяна в движението на електроните (т.е. на електронната плътност), водеща до поява на сили на взаимодействие. Тези сили могат да бъдат на привличане (фиг. 3.1."а") или на отблъскване (фиг. 3.1."б"). В първия случай ("а") енергията на системата намалява,

което я прави по-вероятна. Това обяснява силите на връзка между хелиевите атоми в кондензирано състояние.

Този вид сили на връзка, дължащи се на съгласуваното движение на електроните от съседните атоми, се наричат дисперсни. Те са универсални и действат между всички видове градивни частици (атоми, йони, молекули), когато диаметърът на частиците (d) е много по-малък от разстоянието (r) между тях. За инертните елементи дисперсните сили са единствените сили на привличане между частиците. Наименованието "дисперсни" идва от това, че силите зависят от поляризуемостта на атомите, а тя определя и техните оптични свойства, в т.ч. и дисперсията на светлината.

Квантовомеханичното пресмятане на дисперсните сили за първи път е направено от Ф. Лондон и Г. Лондон през 1930 г. Те доказват, че енергията на дисперсно взаимодействие е

$$\varepsilon_p^D = -\frac{C_D \alpha^2}{r^6}, \qquad (3.1.)$$

където C_D е константа, зависеща от вида на атомите, и по-конкретно от симетричността на електронния облак, а a е коефициент на поляризуемост.

(*Ако под действието на външно електрично поле с интензитет $\vec{E}$ частичката придобие диполен момент $\vec{p}$, коефициентът на поляризуемост $\alpha = \frac{\vec{p}}{\vec{E}}$)

3. Ако молекулите са полярни и притежават постоянен диполен момент $\vec{p}$, то между тях възникват електростатични взаимодействия, стремящи се да ги ориентират по определен начин (на привличане). В този случай енергията на системата ще намалява. На правилното подреждане на диполите се противопоставя топлинното движение, поради което енергията на системата от ориентирани полярни молекули силно зависи от температурата.

При ниски температури, когато се достига пълна ориентация на диполите, енергията на ориентирано взаимодействие е

$$\varepsilon_p^0 = -\frac{C_0^{(1)}.p^2}{r^3}, \qquad (3.2.)$$

а при високи, както е показал през 1920 г. Кеезом (ученик на Ван-дер-Ваалс)

$$\varepsilon_p^0 = -\frac{C_0^{(2)}.p^4}{T.r^6}. \qquad (3.3.)$$

$C_0^{(1)}$ и $C_0^{(2)}$ са съответни константи.

Този вид взаимодействие между частиците се нарича ориентирано.

4. Възможно е неполярни молекули, притежаващи лесна поляризуемост, да се поляризират под действието на съседни частици с постоянен диполен момент. Тази поляризация се нарича индуцирана. Енергията на взаимодействие между постоянните диполи и индуцираните, както показва Дебай, не зависи от температурата и е

$$\varepsilon_p^u = -\frac{C_u.\alpha.p^2}{r^6}, \qquad (3.4.)$$

където C_u е константа.

Този вид взаимодействие се нарича индуцирано.

В общия случай при сближаване на молекулите могат да възникнат и трите вида взаимодействие и енергията на връзката ще бъде

$$\varepsilon_p = \varepsilon_p^D + \varepsilon_p^0 + \varepsilon_p^u. \qquad (3.5.)$$

&3.3. Йонна връзка

1. Атомите, намиращи се в периодичната система на Менделеев непосредствено до инертните газове, имат склонността да приемат тяхната конфигурация чрез приемане и отдаване на електрони. При металните атоми, стоящи непосредствено зад инертен газ, валентните електрони се движат извън запълнения слой и са слабо свързани с ядрото. При халогенните елементи, намиращи се непосредствено пред инертните газове, не достига един електрон, за да имат устойчив запълнен слой, поради което те притежават определен афинитет към допълнителен електрон.

Между атоми от подобен вид – типични метали и халогениди – връзката се осъществява след предварително преразпределение на електроните, т.е. електрон от металния атом преминава към халогенния. Металният атом се превръща в положително зареден йон, а халогенният – в отрицателен йон. Получените йони си взаимодействат по закона на Кулон като два разноименни заряда. Тази връзка се нарича йонна или полярна.

2. Под действие на силите на привличане двата йона (може и в рамките на една молекула) се стремят максимално да се приближат един към друг. На това се противопоставят силите на отблъскване, които се проявяват при малки разстояния.

Следователно енергията на взаимодействие между двата йона е сума от енергията

$$\varepsilon_{p_1} = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad (3.6.)$$

на кулоновото им привличане и енергията ε_{p_2} на тяхното отблъскване.

Енергията на отблъскване между йоните не може да бъде обяснена класически. В квантовата механика се доказва, че тази енергия е бързо намаляваща функция от разстоянието между йоните и може да бъде апроксимирана по два начина:

$$\varepsilon_{p_2} = A.e^{-\beta r} \qquad (3.7.)$$

или

$$\varepsilon_{p_2} = \frac{B}{r^n} \qquad (3.8.)$$

(приближение на Борн). Тук A, B, b, n са константи.

Ако се приеме приближението на Борн за енергията на взаимодействие между двата йона, се получава

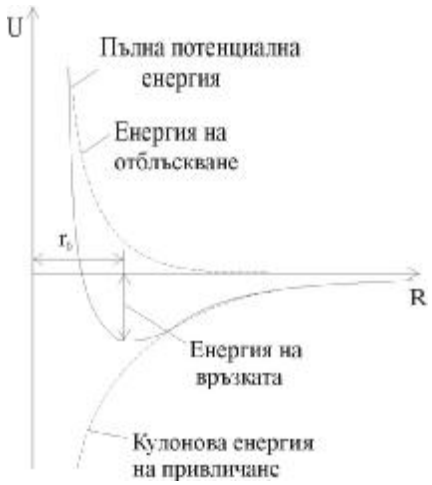
$$\varepsilon_p = \frac{B}{r^n} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}. \qquad (3.9.)$$

Определената по този начин енергия на връзка между два йона (например между Na^+ и Cl^- в молекулата на NaCl) може да се приложи и за съответния кристал.

3. На тази база Борн, Маделунг и др. разработват класическата теория на йонните кристали. Исторически тя подготвя създаването на квантовата теория. Една от задачите, които класическата теория сравнително точно решава, е намирането на енергията на връзка в йонната кристална решетка.

Ако се пренебрегнат повърхностните ефекти за пълната потенциална енергия (U) на кристал, съставен от $2N$ йона (N - молекули), се получава

$$U = -\frac{N\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\left(1-\frac{1}{n}\right). \qquad (3.10.)$$



Фиг. 3.2.
Зависимост на енергията на взаимодействие между йоните в кристалната решетка на йонен кристал от разстоянието между два съседни йона.

Разстоянието r_0, съответстващо на минимума на потенциалната енергия (фиг. 3.2.), определя равновесното разстояние между йоните (т.е. параметъра на кристалната решетка).

Величината a се нарича константа на Маделунг, зависи най-вече от типа на кристалната решетка и играе важна роля в класическата теория на йонните кристали. Съществуват прецизни методи за нейното определяне. Степента n в израза за потенциална енергия (3.8.) се определя опитно. За йонните кристали n е приблизително равна на 10. В Табл. 3.2. са дадени стойностите на a и n, както и теоретично и експериментално определените стойности за потенциалната енергия U.

Таблица 3.2.

Кристал	a	**n**	**| U | . 10^5 J/mol**	
			Теоретично	**Експериментално**
NaCl	1,747558	9,1	7,67	7,66
CsCl	1,762670	10,5	6,36	6,47

(* Теоретичната стойност е пресметната по квантовомеханичната теория.)

4. Сравнително големите стойности на n, като се има предвид (3.10.), дават основание енергията на връзката в йонните кристали да се разглежда като кулоново взаимодействие, т.е. $U \approx -\frac{N\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}$. (3.10*)

(* - формула, съответстваща на дадения номер)

За катионите и анионите може да се предполага, че са правилни сфери с различни радиуси. Сферичната симетрия на електростатичното поле не предизвиква насоченост на връзките. Всеки йон се стреми да привлече около себе си възможно най-много противоположни заредени частички, образувайки правилно подредени кристални структури. Броят на най-близките съседи (координационното число K), и типът на кристалната решетка, зависи от размера на йоните. Обикновено радиусите на анионите и катионите, които изграждат кристала, са твърде различни (типичен пример NaCl).

Кристалната решетка на NaCl може да се разглежда като образувана от най-плътна стенноцентрирана кубична опаковка от хлорни аниони, чиито октаедрични междини са запълнени с по-малките натриеви катиони. С такава структура се характеризират алкалните халогениди (без цезиевия), сребърните халогениди (без

AgJ), алкалоземните окиси, сулфиди и селениди, PbS, PbSe, PbTe и някои други двойни съединения.

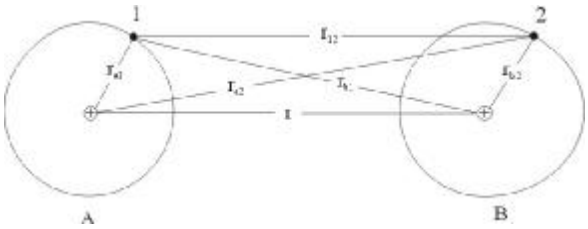
Когато радиусите на двата йона са сравними, се получават кристални структури от типа на цезиевия хлорид (CsCl). Елементарната клетка на CsCl е проста кубична. От този тип е структурата на останалите цезиеви халогениди (без CsF), на талиевите халогениди (без TaF), както и на редица интерметални съединения.

& 3.4. Ковалентна връзка

1. За изясняване природата на ковалентната връзка най-удобно е да се разглежда образуването на водородната молекула (като най-елементарна).

Да предположим, че два водородни атома *A* и *B*, съставени съответно от ядрата *a* и *b* и електроните *1* и *2*, са на сравнително голямо разстояние *r* един от друг в сравнение с техните диаметри *d* (фиг. 3.3.).

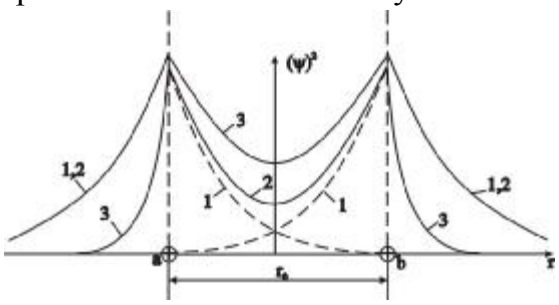
Тъй като плътността на електронния облак, описващ положението на електрона в атома, бързо намалява с разстоянието от ядрото, вероятностите електрон *1* "да принадлежи" на ядрото *b* и електрона *2* - на ядрото *a* е изключително малка.



Фиг. 3.3.
Схема на разположение на водородните атоми преди образуване на водородна молекула.

Може да се пресметне, че когато $r \approx 5\ nm$, всеки от електроните може да бъде около "чуждо" ядро веднъж на 10^{12} години. Следователно в този случай атомите *A* и *B* могат да се разглеждат като независими. Енергията на системата е равна на $2W_0$, където W_0 е енергията на изолирания атом в нормално състояние.

С намаляване на разстоянието между атомите вероятността за преход на електроните към "чужди" ядра се увеличава. При $r \approx 0{,}2\ nm$ настъпва забележимо препокриване на електронните облаци и честотата на смяна на ядрата се увеличава до 10^{14} s^{-1}. При по-нататъшно приближаване на атомите препокриването на електронните облаци расте и идва момент, когато смяната на местата на електроните (по отношение на ядрата) нараства дотолкова, че вече няма смисъл твърдението, че електронът *1* принадлежи на атома *A*, а електронът *2* на атома *B*. Получава се ново състояние, различно от системата на два изолирани атома, характеризиращо се с това, че електроните принадлежат едновременно и на двете ядра, т.е. настъпва колективизация на електроните.



Фиг. 3.4.
Разпределение на електронната плътност за два водородни атома:
1 – за изолирани атоми,
2 – сумарна плътност,
3 – при колективизация на електрони.

2. Колективизацията на електроните води до преразпределение на електронната плътност $½Y½^2$ и до изменение на енергията на системата в сравнение със сумарната енергия $2W_0$ на изолираните атоми. На фиг. 3.4. с пунктирана линия 1 е показана плътността на електронните облаци за изолирани

атоми, а с линия 2 - при тяхното обикновено сумиране. Линия 3 показва разпределението на електронната плътност по направление на правата, съединяваща ядрата *a* и *b* при колективизация на електроните. В този случай настъпва "всмукване" на електронния облак в пространството между ядрата, а извън тях плътността намалява много по-бързо (с разстоянието), отколкото при изолираните атоми.

Повишаването на плътността на електронния облак в пространството между ядрата винаги е свързано с намаляване на енергията на системата и с появата на сили на привличане между атомите. Образно казано, електронният облак, който се създава в междуядреното пространство благодарение на колективизираните електрони, като че ли "стяга" ядрата, стремейки се максимално да ги приближи едно към друго, и в същото време ги държи на определено равновесно разстояние.

3. На базата на квантово-механичен модел (единствено възможния начин) Хайтлер и Лондон през 1927 г. за първи път количествено решават задачата за ковалентната връзка във водородната молекула.

За простота те приемат, че ядрата *a* и *b* (фиг. 3.3.) са неподвижни. Движението на двата електрона в полето на неподвижните ядра се описва с амплитудното уравнение на Шрьодингер:

$$\frac{h^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2)\Psi + (W - U)\Psi = 0, \qquad (3.11.)$$

където: Y е общата вълнова функция, която зависи едновременно от координатите на двата електрона (x_1, y_1, z_1) и (x_2, y_2, z_2); W е енергията на електроните в молекулата; $\Delta_1 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}$, $\Delta_2 = \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}$ и U е общата потенциална енергия на взаимодействие на електроните с ядрата и помежду им. Като се имат предвид означенията на фиг. 3.3., U ще бъде:

$$U = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{a_1}} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{b_2}} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{a_2}} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{b_1}} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}. \qquad (3.12.)$$

Вероятността електронът *1* да се намира в обема $dV_1 = dx_1 dy_1 dz_1$ и едновременно с това електронът *2* - в обема $dV_2 = dx_2 dy_2 dz_2$ е $dw = \frac{1}{2}y\frac{1}{2}^2 dV_1.dV_2$.

Приблизително решение на (3.11.) Хайтлер и Лондон намират по метода на пертурбациите.

Съгласно принципа на суперпозицията решение на амплитудното уравнение е и линейната комбинация от функциите Y_1 и Y_2:

$$Y = C_1 Y_1 + C_2 Y_2, \qquad (3.13.)$$

където C_1 и C_2 са произволни константи, а $Y_1 = Y_a(1) . Y_b(2)$ и $Y_2 = Y_a(2) . Y_b(1)$, тъй като електроните са неразличими помежду си и могат да си обменят местата. Функциите $Y_a(1)$ и $Y_b(2)$ означават, че първият електрон се намира при ядрото *a*, а вторият - при ядрото *b*. Съответно $Y_a(2)$ и $Y_b(1)$ - означава обратното.

Подробни пресмятания за решаване на уравнението (3.11.) могат да се намерят във всеки курс по квантова механика. Те показват, че двукратно изроденото състояние на системата от два безкрайно отдалечени водородни атома при сближаването им се разпада на две състояния с различна енергия:

$$W_s = 2W_0 + \frac{L + M}{1 + N^{1/2}} \qquad (3.14.)$$

за противоположно ориентиран спин на електроните и

$$W_a = 2W_0 + \frac{L - M}{1 - N^{1/2}} \qquad (3.15.)$$

за паралелни спинове (асиметрично състояние).

Тук L е енергията на електростатичното взаимодействие на електроните с ядрата, на електроните помежду си и на ядрата помежду си. Нарича се още кулоновска енергия и по знак винаги е отрицателна $\left(L = \int \Psi_1 \Psi_1^* U(1,2) dV\right)$.

M е енергията на обменно взаимодействие, възникващо вследствие на обмен на електрони между атомите. По знак тя също е отрицателна, а по абсолютна стойност - по-голяма от L $|M| > |L|$ $\left(M = \int \Psi_1 \Psi_2^* U(1,2) dV\right)$.

$N = \int \Psi_1 \Psi_2^* dV$ се нарича интеграл на неортогоналност и винаги $0 \le N \le 1$.

За състояния с енергия W_s $C_1 = C_2$ и вълновата функция е симетрична:

$Y_s = C(Y_1 + Y_2)$,

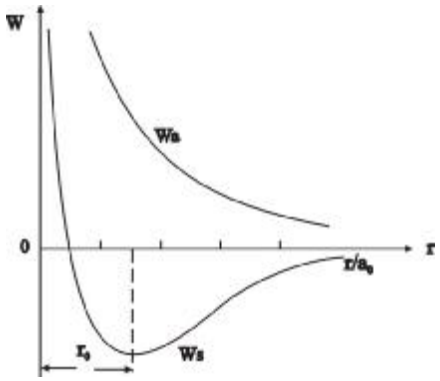
а за състояния с енергия W_a $C_1 = -C_2$ и вълновата функция е асиметрична:

$Y_a = C(Y_1 - Y_2)$.

Съгласно принципа на Паули симетричното състояние възниква, когато спиновете на двата електрона са антипаралелни, а асиметричното състояние е при паралелни спинове.

Тъй като L и M са отрицателни, а $N > 0$, при възникване на симетрично състояние енергията на системата намалява в сравнение с енергията на двата изолирани атома $W_s < 2W_0$. Това съответства на възникване на сили на привличане между атомите. Намаляването на енергията става главно за сметка на M $(|M| > |L|)$. Заради това възникващата в този случай сила на привличане между атомите и самата връзка се нарича обменна.

По същата причина $(|M| > |L|)$ при асиметричното състояние енергията се увеличава, което съответства на възникване на сили на отблъскване ($W_a > 2W_0$.).



Фиг. 3.5.

Зависимост на енергията на асиметрично (W_a) и симетрично(W_s) състояние от разстоянието между двата атома във водородната молекула.

На фиг. 3.5. са показана W_a и W_s в зависимост от $\frac{r}{a_0}$, където r е разстоянието между двата атома, а $a_0 = 0{,}53$ Å е радиусът на първата боровска орбита.

От фигурата се вижда, че за асиметричното състояние енергията на системата непрекъснато расте с намаляване на разстоянието между атомите, което съответства на сили на отблъскване. Това състояние е неустойчиво и при него водородна молекула не може да се образува. За симетричното състояние (W_s) с намаляване на r енергията на системата в началото намалява и при $r = r_0$ достига минимум. При по-нататъшно намаляване на r енергията започва да се увеличава заради появата на сили на отблъскване. Наличието на този минимум прави възможно съществуването на устойчива система от два водородни атома, т.е. на водородна

молекула. Дълбочината на минимума определя енергията на обменната или ковалентната връзка.

Теорията на Хайтлер и Лондон за обяснение на връзката между атомите на водорода във водородната молекула чрез обменни сили с успех се прилага за обясняване на ковалентната връзка и в други случаи. За по-нататъшното развитие на тази теория заслуга имат редица автори и на първо място Л. Полинг.

Характерна особеност на ковалентната връзка е нейната наситеност и насоченост. Наситеността се изразява във факта, че всеки атом може да образува връзка само с определен брой свои съседи. Например водородният атом може да образува връзка само с един свой съсед. Електроните, образуващи тази връзка, имат антипаралелни спинове и заемат едно квантово състояние. Обменът с трети електрон води до отблъскване. Кулоновото взаимодействие за разлика от обменното не познава насищане. Ако един положителен йон привлича един отрицателен йон, това не пречи да привлича и друг отрицателен йон.

Квантовата теория на ковалентната връзка обяснява естествената насоченост на валенциите. Според Полинг електронът образува връзка в това направление, в което плътността на електронния облак е най-голяма. Поради сферичната симетрия за *s*-състоянията няма определена посока, в която да се образува връзката.

При *p*-електроните обаче зарядът е силно концентриран около определени оси, които сключват помежду си прави ъгли. В този случай и направленията, в които се образуват връзките, също сключват прави ъгли помежду си.

При кристалните решетки с ковалентна връзка, както и при съответните молекули, съседните атоми също обменят електроните си по направление на валентната връзка. В този случай при пресмятане на електронните състояния трябва да се има предвид и транслационната симетрия на кристалите. Типичен пример за ковалентна кристална решетка е решетката на диаманта. Подобна кристална структура имат силицият, германият, сивият калай (α-Sn).

& 3.5. Метална връзка

1. Образуването на металните кристали не може да бъде обяснено както с йонната, така и с ковалентната връзка. Йонната връзка възниква между атоми с голяма разлика в електроотрицателностите (между атоми на метал и халогенен елемент). Такава връзка не съществува между еднородни атоми с еднаква, сравнително малка електроотрицателност, както е при металите. От друга страна, атомите на металите нямат достатъчен брой несдвоени валентни електрони, за да образуват ковалентни връзки с повече от един - два от най-близките си съседи. Например атомът на медта има един несдвоен валентен електрон и може да образува само една валентна връзка. В кристалната решетка на медта обаче всеки атом е заобиколен от 12 най-близки съседи и с всеки от тях е свързан еднакво добре.

Между атомите в кристалните решетки на металите съществува друг особен тип връзка, наречена метална.

2. Една от най-характерните особености на металите по отношение на неметалите е сравнително слабата връзка на външните (валентните) електрони с ядрото. При кондензация на метални пари, когато разстоянието между атомите намалява, външните електрони лесно се освобождават от своите атоми, колективизират се и по начин, подобен на образуване на водородната молекула, свързват положителните йони, които остават след тяхното отделяне от атома.

На пръв поглед е парадоксално, че процесът на кондензация, който е свързан с намаляването на общата механична енергия W $(W = K + U)$ на системата, води до увеличаване на кинетичната енергия на валентните електрони и до разкъсване на връзката им с ядрото. Това твърдение следва от теорията на Бор за водородния атом. Ако с m и e означим съответно масата и заряда на електрона, с v – неговата скорост, а с r_n – радиусът на n-тата стационарна орбитаq от гледна точка на класическата механика за водородния атом е изпълнено уравнението

$$\frac{mv^2}{r_n} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_n^2} \qquad (3.16.)$$

или $mV^2 = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_n}$, ако умножим по $\frac{1}{2}$, получаваме

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{1}{2}.\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_n}, \qquad (3.17.)$$

но $\frac{mv^2}{2} = \varepsilon_к$, а $\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_n} = -\varepsilon_р$,

съответно кинетичната и потенциалната енергия на електрона (или на водородния атом, ако приемем, че ядрото е неподвижно). Тогава от (3.17.) следва

$$\varepsilon_р = -2\varepsilon_к. \qquad (3.18.)$$

За пълната механична енергия на електрона $(w = e_к + e_р)$ получаваме

$$w = \varepsilon_к - 2\varepsilon_р = -\varepsilon_к . \qquad (3.19.)$$

Ако сумираме по броя на частиците (N) от разглежданата система, от (3.19.) получаваме:

$$W = -K \qquad (3.20.)$$

$$\left(W = \sum_{i=1}^{N} w_i , K = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_k , U = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_р \right).$$

Следователно намаляването на механичната енергия на системата е свързано с нарастване на кинетичната енергия на електроните.

3. За описване физичната картина на формиране на металната връзка разглеждаме опростен модел на взаимодействие на кондензация на литиеви атоми (метал с най-малък брой електрони) и изграждането на кристална решетка. Литиевият атом е изграден от ядро със заряд $+3e$, два електрона $1s$, движещи се по най-вътрешния електронен слой и един електрон $2s$, движещ се по двуквантовата $(n = 2)$ електронна орбита. Радиусът на тази орбита е значително по-голям от радиусите на вътрешните орбити и енергията на връзката на валентния електрон с атома е много по-малка.

В процеса на кондензация, когато атомите се приближават на разстояния, сравними с атомните радиуси, външните, $2s$ електрони се колективизират по начин аналогичен на двата електрона при формиране на водородната молекула. Двойките вътрешни електрони остават свързани със своите ядра, образувайки еднократно йонизирани положителни йони. Връзката в решетката на метала възниква вследствие на взаимодействието на положителните йони и колективизираните електрони (електронен газ).

С намаляване на разстоянието между йоните расте енергията на връзка поради по-силното привличане между йоните и колективизираните електрони. Тази енергия е отрицателна. Същевременно расте и плътността на електронния газ. В квантовата

теория се доказва, че това води до нарастване на кинетичната енергия на свободните електрони, която е положителна. С приближаване на йоните расте и енергията на отблъскване между тях, която също е положителна. При достигане на такова разстояние между йоните, при което пълната енергия на взаимодействие между йоните и колективизираните електрони е минимална, кристалната решетка се намира в устойчиво равновесие.

По подобна схема на колективизация на най-външните електрони и образуване на положителни йони се формират кристалните решетки на всички метали. В зависимост от броя на валентните електрони положителните метални йони могат да бъдат едно-, дву- или трикратно йонизирани, като при това с толкова нараства и концентрацията на електронния газ.

Следователно при металната връзка колективизираните електрони "стягат" един към друг положителните йони, уравновесявайки взаимно отблъскване и удържайки ги на "подходящо" (равновесно) разстояние.

4. Такъв начин на разглеждане на металната връзка е подобен на този при йонните кристали, като ролята на отрицателните йони играят свободните електрони.

Металната връзка има известна прилика и с ковалентната, тъй като в основата на двата вида връзки стои колективизацията на валентните електрони. В случая на метална връзка обаче в колективизацията на валентните електрони участват всички атоми от кристалната решетка. Колективизираните електрони не са локализирани около своите атоми, а се движат свободно в решетката, т.е. целият метален кристал може да се разглежда като една гигантска молекула.

Това, че колективизираните електрони равномерно принадлежат на целия кристал, е причина енергията на всяка отделна връзка в металната решетка да е по-малка, отколкото в двуатомната метална молекула, а междуатомните разстояния са съответно по-големи. Например разстоянието между два литиеви йона в кристалната решетка на лития е $3{,}04\ Å$ и енергията на връзката е $0{,}6\ eV$, докато в литиевата молекула Li_2 (регистрират се в литиеви пари) разстоянието е $2{,}67\ Å$, а енергията на връзка е $1{,}8\ eV$.

Характерна особеност на металната връзка е липсата на "насищане", типично за обикновеното химично взаимодействие и определящо валентността на атомите. Тази валентност съществува и за металните атоми, когато образуват химични съединения с неметалите, но не оказва никакво влияние при свързване на металните атоми в процеса на кондензация.

&3.6. Състояние на колективизираните електрони в металите

1. От гледна точка на електронната теория и от най-общи съображения металът в кондензирано състояние може да се разглежда като съвкупност от положителни йони, "потопени" в отрицателна "течност", образувана от колективизирани електрони. Привличането на йоните от електронната "течност" е еквивалентно на външно налягане, на което са подложени йоните.

Този модел в значителна степен определя и кристалната структура на металите в твърдо състояние. За такива условия енергетично най-изгодни са кристални структури с голямо координационно число. Повечето от металите имат стенно-центрирана кубична решетка или хексагонална плътно опакована структура с координационно число $K = 12$. Едновалентните алкалохалогенни метали (Li, Na) при нормални условия имат обемноцентрирана кубична кристална решетка с

координационно число $K = 8$. Счита се, че това е "високотемпературна фаза", тъй като Li и Na при 4^0 К имат плътно опакована структура с $K = 12$.

2. При отсъствие на външно електрично поле движението на колективизираните в метала електрони е хаотично, подобно на топлинното движение на молекулите (атомите) в газова фаза. Но това е и единствената прилика в движението на колективизираните електрони с топлинно движение.

При топлинното движение скоростта на частиците зависи от температурата $(V \approx \sqrt{T})$, докато скоростта на движение на колективизираните електрони не е свързана с нагряването. Съгласно класическата физика при абсолютната температура топлинното движение се прекратява, докато движението на колективизираните електрони не може да спре, така както не може да спре движението на електроните в отделните атоми или молекули.

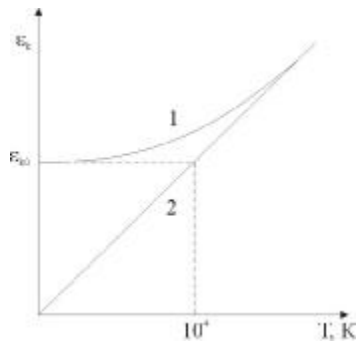
В класическата теория на металите (Друде, 1900 г.) се предполага, че движението на свободните (колективизираните) електрони в метала е топлинно и тяхната кинетична енергия $e_к$ се определя по известната формула в молекулно-кинетичната теория:

$$\varepsilon_к = \frac{3}{2} кT \qquad (3.21.)$$

Тази представа не е вярна, защото: първо, електроните, за които става дума, са колективизирани и те могат да се движат свободно само вътре в образувания от атомите колектив; второ, тяхната кинетична енергия не зависи от температурата, тъй като по своя характер движението им не е топлинно, а подобно на движението на електроните в атома.

Изменението на кинетичната енергия на колективизираните електрони от температурата е показано на фиг. 3.6. (крива 1).

При достатъчно високи температури $(T > 10^4\ K)$ кинетичната енергия на колективизираните електрони асимптотично се приближава към кинетичната права $\frac{3}{2} кT$ (фиг. 3.6., крива 2) и само тогава движението на електроните придобива характер, подобен на движението на частиците в обикновения газ. При $0^0\ K$ средната кинетична енергия на колективизираните електрони $e_{ко}$ има стойности съответстващи на няколко десетки хиляди градуса. Това означава, че кинетичната енергия на свободните електрони в метала при стайна температура е стотици пъти по-голяма от тази на частиците от обикновения газ и че при нормални условия температурата не влияе съществено върху скоростта на колективизираните електрони. Такова влияние може да се очаква само при температури много по-високи от нормалните. Този въпрос по-подробно ще бъде коментиран при определяне топлинния капацитет на електронния газ. (Гл. 5)



Фиг. 3.6.

Зависимост на кинетичната енергия от температурата:

1 - за колективизирани електрони,

2 - съгласно молекулно - кинетичната теория е $= \frac{2}{3} к\,T$.

&3.7. Кинетичен модел на силите на привличане и отблъскване при металите

1. При изучаване на взаимодействието между частиците на веществото, независимо от неговото агрегатно състояние и от вида на частиците (атоми, йони, молекули), най-често се разглежда двуатомен модел. Предполага се, че едната частица - *1* е неподвижна и се намира в центъра на произволно избрана координатна система *Oxy*. Другата частица - *2* може свободно да се премества по ос *x* и нейното положение е напълно определено с координатата *r* (разстоянието между двете частици) (фиг.3.7.).

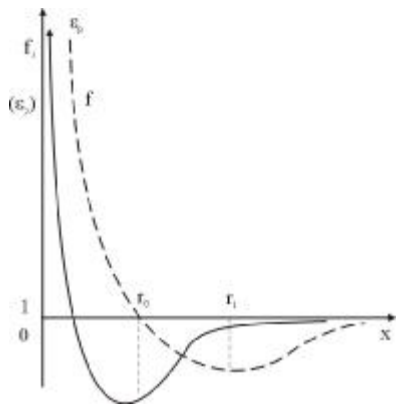
Доказано е, че между частиците съществуват потенциални сили на привличане и отблъскване, които за дадени частици зависят единствено от разстоянието между тях.

Когато върху ос *y* от избраната координатна система се нанася резултантната сила на взаимодействие между двете частици *f (r)*, $\left(\vec{f}(r)=\vec{f}(r)_{\text{отбл.}}+\vec{f}(r)_{\text{привл.}}\right)$, нейната зависимост от разстоянието *r* представлява характерна крива с добре изразен минимум (фиг. 3.7., пунктираната линия).

За кондензираното състояние минимумът на кривата *f (r) (r = r₁)* по абсолютна стойност определя максималното усилие, което разглежданият модел може да издържи при опън.

При промяна на взаимното положение между частиците с *dr* резултантната сила върши работа *dA = f.dr*. Известно е, че тази работа е равна на изменението на потенциалната енергия на системата (взета с обратен знак *(dA = - de_P)*. Оттук следва познатата връзка между силата и потенциалната енергия:

$$f(r)=-\frac{d\varepsilon_p}{dr} \quad \text{или} \quad f = -\ \text{grad}\ \varepsilon_P \qquad (3.22.)$$



Фиг. 3.7.
Зависимост на резултантната сила на взаимодействие f (r) от разстоянието (пунктираната линия) и на потенциалната енергия e_P (v) (плътната линия).

Това дава възможност взаимодействието между частиците да се описва не само чрез силата, но и с потенциалната енергия, което се оказва и по-удобно от чисто физични съображения. На фиг. 3.7., когато по ос *y* се нанася e_p *(r),* с плътната крива е показано изменението на потенциалната енергия (e_p) от разстоянието *(r)* между частиците.

За разстояние между частиците по-голямо от r_0 *(r > r₀)* силата *f* е сила на привличане, а при $r < r_0$ - сила на отблъскване. Смяната на силата на привличане със сила на отблъскване (и обратно) при $r = r_0$ може да бъде описана (освен със силите) и чрез потенциалната енергия e_p *(r).*

Условно потенциалната енергия (аналогично на силата) може да бъде представена като сума от два члена: отрицателен - описващ енергията на привличане, и положителен - за енергията на отблъскване. Най-общо всеки от тези членове може да се изрази като степенна функция от *r*. Тогава за потенциалната енергия се получава израз от вида

$$\varepsilon_p(r) = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n} \ , \qquad (3.23.)$$

където *a, b, m* и *n* са положителни константи (*m* < *n,* тъй като силите на отблъскване се изменят по-бързо с *r,* отколкото силите на привличане).

Като се има предвид, че при r = r_0 $\left(\frac{d\varepsilon_p}{dr}\right)_{r=r_0} = 0$, може да се определи равновесното разстояние r_0 между частиците, което е и граница за промяна на привличането с отблъскване и обратно. От (3.23.) за r_0 се получава

$$r_0 = \left(\frac{nb}{ma}\right)^{\frac{1}{n-m}} \ . \qquad (3.24.)$$

Разлагането на потенциалната енергия e_p, респ. на общата енергия *W (r)* на цялата система (от *N* частици) при *T = const,* на сума от два члена съответстващи на енергия на привличане и на отблъскване, общо казано, няма физичен смисъл. В случая металното тяло е едно, подобно разделяне спомага само за по-лесно изясняване природата на силите на привличане и отблъскване в металите при използвания модел.

Може да се докаже, че първият член в (3.23.) при *m = 1* представлява потенциалната енергия на кулоновото привличане между положителните йони и колективизираните електрони, а вторият член при *n = 2* дава енергията на отблъскване, дължаща се на движението на колективизираните електрони.

2. Ако предположим, че колективизираните електрони са равномерно разпределени между положителните йони, образувайки нещо като отрицателна решетка, тогава металът в твърдо състояние с приближение може да се разглежда като йонен кристал с кристална решетка, аналогична на тази на NaCl.

От казаното в &3.3. и от (3.10.) (когато *n* е достатъчно голямо) следва, че потенциалната енергия на кой да е положителен метален йон в зависимост от разстоянието *r* между съседните "отрицателни йони" може да се даде с равенството

$$\varepsilon_p(r) = -\frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \ , \qquad (3.25.)$$

където *e* е зарядът на един йон, а *a* - константа на Маделунг. За кубична йонна решетка от вида на NaCl *a » 1,7.* За металите, когато колективизираните електрони са малко или повече равномерно разпределени между положителните йони, *a » 3 ¸ 4.* Този резултат показва, че в металната кристална решетка силите на привличане между частиците (положителните йони и колективизираните електрони) са електростатични (кулонови).

3. При някакво разстояние r_0 електричните сили на привличане се уравновесяват от силите на отблъскване, които имат съвършено друг характер. Това може да се докаже, като се използва класически или квантовомеханичен подход.

На базата на класическото уравнение на молекулно-кинетичната теория може да се докаже, че това са сили, породени от изменение посоката на скоростта на колективизираните електрони при отражение от повърхността на метала. С други думи, в металите силите на отблъскване се дължат на налягането, създадено от свободните електрони по начин, аналогичен на обикновените газове.

Ако разглеждаме метал с обем *V* и брой на колективизираните електрони *N,* от основното уравнение на молекулно-кинетичната теория следва, че

$$pV = \frac{1}{3}Nmv^2 \quad , \qquad (3.26.)$$

където m е масата на електрона, v^2 - средната квадратична скорост на колективизираните електрони, а p - налягането, което те създават.

Като имаме предвид, че $\varepsilon_k = \frac{mv^2}{2}$, получаваме

$$pV = \frac{2}{3}N\varepsilon_k \quad \text{или}$$

$$pV = \frac{2}{3}E_k \quad , \qquad (3.27.)$$

където $E_к$ е общата кинетична енергия на колективизираните електрони.

Тъй като кинетичната енергия на хаотичното движение на колективизираните електрони не зависи (практически) от температурата (&3.7.), налягането, предизвикано от електронния газ, ще зависи единствено от обема.

Ако се приеме, че извършената от електроните работа за изменение на обема на метала с dV $(dA = pdV)$ е за сметка на тяхната кинетична енергия, то

$$pdV = -dE_k \quad . \qquad (3.28.)$$

От (3.27.) и от (3.28.) следва, че

$$\frac{2}{3}\frac{E_k}{V}dV = -dE_k \quad . \qquad (3.29.)$$

Или $\frac{2}{3}\frac{dV}{V} = -\frac{dE_k}{E_k}$.

Решавайки това диференциално уравнение,

$2\ \ln V + 3\ \ln E_k = \text{const},$

$\ln\left(V^2E_k^3\right) = \text{const},\ E_k^3V^2 = \text{const}$

получаваме $E_k = \frac{\text{const}}{V^{\frac{2}{3}}}$. $\qquad (3.30.)$

Това равенство дава закона за адиабатното свиване (разширяване) на газа.Но докато при обикновените газове адиабатният процес е свързан с промяна на температурата при промяна на обема, то при металите температурата на електронния газ не зависи от обема. Тъй като при промяна на обема броят на електроните не се променя, следва, че кинетичната енергия на отделния електрон $(e_к)$ ще се променя по същия закон, както и $E_к$

или $\qquad \varepsilon_k = \frac{\text{const}}{V^{\frac{2}{3}}} \quad , \qquad (3.31.)$

но $V \sim r^3$ или $r \sim V^{\frac{1}{3}}$, тогава (3.31.) може да се запише и така:

$$\varepsilon_k = \frac{b}{r^2} \ , \qquad (3.32.)$$

където b е определена константа.

Този резултат може да се получи и квантовомеханично. Дължината на вълната на Луи Дьо Бройл (l) е свързана със скоростта на движение на колективизираните електрони чрез равенството

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad , \tag{3.33.}$$

където h е константата на Планк. Логично е да се предполага, че $l = 2r$, т.е. че възлите на кристалната решетка са върхове на стоящи вълни на дьо Бройл. Тогава от (3.33.) за скоростта на свободните електрони се получава

$$v = \frac{h}{2mr} \tag{3.34.}$$

а за кинетичната им енергия

$$\varepsilon_k = \frac{h^2}{8mr^2}. \tag{3.35.}$$

Ако положим

$$b = \frac{h^2}{8m} \quad , \tag{3.36.}$$

за кинетичната енергия на свободните електрони получаваме същата зависимост, както (3.32.).

Доказва се, че за многовалентните метали $b = \frac{z^{2/3}h^2}{8m}$, където z е валентността.

Този резултат (3.32. и 3.35.) показва, че втората (условна) компонента в потенциалната енергия (3.23.), обясняваща природата на силите на отблъскване, се дължи на движението на колективизираните електрони (и по-точно на кинетичната им енергия).

&3.8. Уравнение на състояние на кондензиран метал

Общата кинетична енергия W на дадено количество кондензиран метал е сума от потенциалната енергия U $(U = Ne_p)$ на кулоновското привличане и кинетичната енергия E_K $(E_K = Ne_k)$ на колективизираните електрони.

За едновалентен метал съгласно (3.25.) и (3.35.):

$$U = -\frac{\alpha Ne^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \quad , \tag{3.37.}$$

$$E_k = \frac{Nh^2}{8mr^2}. \tag{3.38.}$$

Тогава общата енергия може да се представи във вида:

$$W = -\frac{A}{r} + \frac{B}{r^2}, \tag{3.39.}$$

където $A = \frac{\alpha Ne^2}{4\pi\varepsilon_0}$ и $B = \frac{Nh^2}{8m}$.

Това уравнение е аналогично на (3.23.) при $m = 1$ и $n = 2$. Зависимостта на W от r ще се представя с крива, подобна на тази от фиг. 3.7.

Когато изменението на обема на метала с dV става за сметка на общата енергия $(pdV = - dW)$, външното налягане p може да бъде определено от производната на W по V или

$$p = -\frac{dW}{dV} \quad . \tag{3.40.}$$

Но $\frac{dW}{dV}=\frac{\partial W}{\partial r}.\frac{\partial r}{\partial V}.$ (3.41.)

От (3.39.) $\frac{\partial W}{\partial r}=\left(\frac{A}{r^2}-\frac{2B}{r^3}\right).$ (3.42.)

Понеже $V = c\,N\,r^3$, (3.43.)

където c е коефициент, зависещ от вида на кристалната решетка, и е $» 1$,

$$\frac{\partial r}{\partial V}=\frac{1}{3\chi Nr^2}\ .$$ (3.44.)

Като заместим (3.44.) и (3.42.) в (3.41.) от (3.40.) за външното налягане получаваме

$$p=\frac{1}{3\chi Nr^3}\left(\frac{2B}{r^2}-\frac{A}{r}\right).$$

Като имаме предвид (3.43.) последното равенство, може да се запише

$$pV=\frac{1}{3}\left(\frac{2B}{r^2}-\frac{A}{r}\right).$$ (3.45.)

Това равенство има смисъл на уравнение на състояние на кондензирал метал. Първият член представлява положителното налягане, предизвикано от хаотичното движение на колективизираните електрони и тяхното отражение от повърхността на метала. Вторият член - отрицателното налягане, е мярка за силите на привличане между йоните и свободните електрони.

При $r > r_0$ вторият член е по-голям от първия и преобладават силите на привличане, при $r < r_0$ преобладават силите на отблъскване. При $r = r_0$ $p = 0$, или

$$\frac{2B}{r_0^2}-\frac{A}{r_0}=0.$$ (3.46.)

От тук за r_0 получаваме

$$r_0=\frac{2B}{A},$$ (3.47.)

което съответства на експериментално определеното междуатомно разстояние, т.е. на параметъра на кристалната решетка. От (3.46.) следва, че кинетичната енергия $\left(\frac{B}{r_0^2}\right)$ е два пъти по-малка от потенциалната $\left(\frac{A}{r_0}\right)$, взета с обратен знак.

Това означава, че ако удвоим кинетичната енергия на колективизираните електрони, ще настъпи разпад на метала на електрони и йони защото общата механична енергия става равна или по-голяма от нула $(W \geq 0)$.

Ако тялото е изградено от неметални атоми и го подложим на високо налягане, преодолявайки силите на отблъскване, ще нараства кинетичната енергия на електроните и при достатъчно високо налягане ще започне колективизация на електроните. Доказателство за това е, че фосфорът при налягане 40 атмосфери намалява обема си 25% и придобива метална проводимост. При намаляване на налягането настъпва деколективизация на електроните и съпротивлението нараства. Поради огромното налягане, дължащо се на гравитационната сила, в централните зони на Слънцето и звездите колективизацията е характерна за всички атоми и веществото се превръща в съвкупност от атомни ядра и електрони. Макар че такива

системи приличат на металите, те съществено се отличават от тях. При металите колективизацията на електроните се извършва спонтанно. Достатъчно е да се охлади или свие металната пара, така че да получи необходимото минимално разстояние между атомите, предизвикващо колективизация. По-нататъшният процес протича без външно усилие, тъй като целостта на металното тяло се осигурява не от външно налягане, а от силите на привличане между йоните и колективизираните електрони.

Следователно колективизацията на валентните електрони при металите се явява, от една страна, следствие от доближаването на атомите, а от друга страна - причина за запазване на тяхната близост, т.е. атомите да бъдат в кондензирано състояние. Тази колективизация има спонтанен характер и тя осигурява конфигурация на металите съответстваща на кондензираното им състояние.

При неметалите (например както при фосфора) външното налягане може да предизвика колективизация, но електростатичните сили на привличане, които тя осигурява, не са достатъчни за да я съхранят след премахване на външното въздействие.

ГЛАВА ЧЕТВЪРТА

МЕХАНИЧНИ СВОЙСТВА НА МЕТАЛИТЕ

&4.1. Механични свойства. Механично напрежение. Деформация

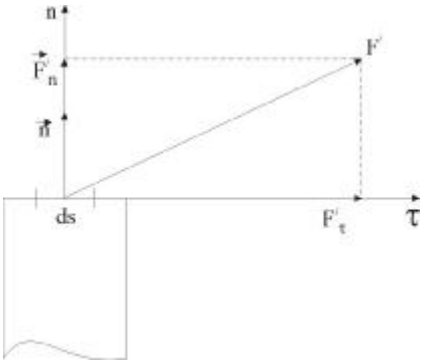
1. Механичните свойства на твърдите тела – якост твърдост, еластичност, пластичност, износоустойчивост и др. – са едни от най-характерните свойства на материалите. Благодарение на тези си качества те са получили широко практическо приложение. Познаването на тези свойства и особено създаването на материали с високи механични показатели е една от основните задачи на съвременното материалознание.

При изучаване на физичните свойства на твърдите тела се използва както микроскопичен, така и макроскопичен (феноменологичен) подход. В инженерните специалности при разглеждане на механичните свойства основно се използва феноменологичният подход, като се въвеждат понятия и величини, необходими за тяхното описване.

Съвременната представа за строежа на веществото позволява на микроскопично ниво да се изгради физичната картина на механичните свойства. Тук ще се опитаме да направим това на базата на елементарни атомни модели, с максимално опростен математичен апарат и без да се ангажираме с изчерпателни определения на физичните понятия и величини, въведени вече при използване на макроскопичния подход.

2. Силите, които действат на едно тяло, най-общо могат да се разделят на обемни и повърхностни.Ако пренебрегнем обемните сили, като например силата на тежестта, деформацията на едно тяло (най-общо изменението на неговите размери) се създава от повърхностните сили. При действие на повърхностна сила $\vec{F}'$ (на натиск или опън) равновесното разстояние r_0 между атомите се изменя, и тялото се деформира. Възниква вътрешна сила $\vec{F}$, стремяща се да върне атомите в първоначалното им равновесно положение. Големината на тази сила, определена за единица площ от напречното сечение на твърдото тяло, се нарича механично напрежение (s). Механичното напрежение има размерност на налягане и в SI се

измерва в Паскали (Pa). Силата $\vec{F}'$ може да има произволна посока спрямо нормалата на разглеждания повърхностен елемент $\vec{ds}$ (фиг.4.1.). Освен това деформацията на анизотропните тела (монокристалите) зависи не само от ориентацията на $\vec{F}'$ спрямо $\vec{ds}$, но и спрямо кристалографските оси. Поради това деформацията на кристала, съответно и механичното напрежение се определя от голям брой параметри, които намаляват в зависимост от симетрията на кристала.



Фиг. 4.1.
Ориентация на силата F′ спрямо повърхностния елемент ds.

За кристали с кубична симетрия броят на параметрите е шест, а за кристал с триклинна симетрия - 21. Следователно, в най-общия случай, механичното напрежение е тензорна величина с елементи s_{ij}.

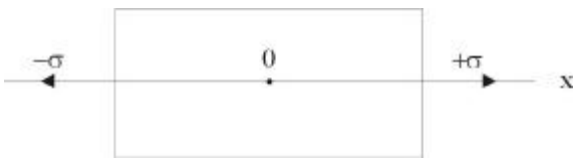
За поликристални материали механичното напрежение е симетричен тензор от трети ред:

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix}.$$

Ако деформацията се създава под действието на едноосно разтягане (+) или свиване (-) по дадена координатна ос (фиг.4.2.), механичното напрежение е линейно и само един от диагоналните елементи на симетричния тензор е различен от нула:

$$\sigma = \begin{pmatrix} \pm\sigma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Тук основно ще разглеждаме модели на линейна деформация, предизвикани от сили на опън.



Фиг. 4.2.
Напрежение на едноосно разтягане.

3. По отношение на повърхностния елемент $\vec{ds}$ (има посоката на единичния нормален вектор $\vec{n}$) силата F′ може да бъде разложена на две съставящи (фиг. 4.1.): по направление на нормалния вектор $\left(\vec{F}'_n\right)$ - нарича се сила на нормален натиск или опън, и по направление на тангентата (към $\vec{ds}$) - сила на тангенциален натиск или опън $\left(\vec{F}'_\tau\right)$. Оттук следва, че и механичното напрежение може да се разглежда като съставено от нормално механично напрежение *(s)* и тангенциално механично напрежение *(t)*.

Всяка по-сложна деформация (огъване, усукване) може да се разложи на две основни: линейна (нормална) деформация и деформация на плъзгане (тангенциална).

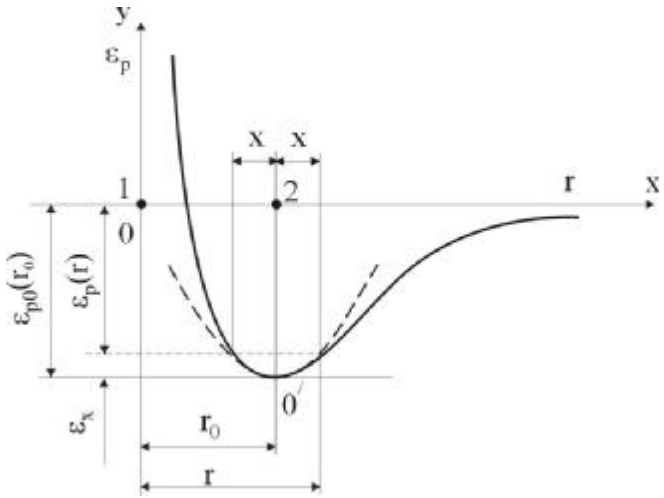
&4.2. Микроскопичен модел на еластичността

1. При разглеждане на кинетичния модел на силите на привличане и отблъскване (&3.7.) посочихме, че при изучаване на взаимодействието между частиците на веществото (независимо от агрегатното състояние и вида на частиците - атоми, йони, молекули) най-често се използват двуатомни модели. Потенциалната

енергия на двете взаимодействащи си частици е функция от разстоянието между тях и се описва с характерна крива, показана на фиг. 3.7.

Отново разглеждаме двуатомен модел на взаимодействие между частици от веществото, намиращо се в твърдо състояние. Частицата *1* условно се приема за неподвижна и се намира в центъра на координатната система *Oxy* (фиг. 4.3.).

Частицата *2* може свободно да се премества по ос *x* и положението й се определя с разстоянието *r* между двете частици. Когато на ос *y* нанасяме потенциалната енергия, взаимодействието между частиците се представя с характерната потенциална крива. Минимумът на потенциалната енергия $\varepsilon_{p_o}(r_o)$ съответства на равновесното положение на частиците, а r_o - на параметъра на кристалната решетка при нормални условия.



Фиг.4.3.

Зависимост на потенциалната енергия e_p от разстоянието между две частиии.

2. Когато частицата *2* се отмести от равновесното си положение r_o на разстояние *x* вляво или вдясно *($r = r_o \pm x$)*, потенциалната й енергия $e_P(r)$ се увеличава с $e_P(x)$. Изменението на потенциалната енергия като функция от *x* може да се намери от разлагането на $e_P(r)$ в Тейлоров ред по степените на *x*. В този случай, $e_P(r)$ може да се представи във вида

$$\varepsilon_p(r) = \varepsilon_{p_o}(r_o) + \left(\frac{\partial \varepsilon_p}{\partial r}\right)_{r=r_o} .x + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \varepsilon_p}{\partial r^2}\right)_{r=r_o} .x^2 + \frac{1}{3}\left(\frac{\partial^3 \varepsilon_p}{\partial r^3}\right)_{r=r_o} .x^3 + - - - - \quad . \qquad (4.1.)$$

Ако се ограничим до втората степен на *x* (тъй като *x* има малки стойности) и като имаме предвид, че $\left(\frac{\partial \varepsilon_p}{\partial r}\right)_{r=r_o} = 0$ (функцията има екстремум), за изменението на потенциалната енергия.

$$\varepsilon_p(x) = \varepsilon_p(r) - \varepsilon_{p_o}(r_o) \qquad (4.2.)$$

от (4.1.) получаваме

$$\varepsilon_p(x) \approx \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \varepsilon_p}{\partial r^2}\right)_{r=r_o} .x^2 \qquad (4.3.)$$

или

$$\varepsilon_p(x) \approx \frac{1}{2}\beta.x^2, \qquad (4.4.)$$

където

$$\beta = \left(\frac{\partial^2 \varepsilon_p}{\partial r^2}\right)_{r=r_o} \qquad (4.5.)$$

е константа, описваща силата на връзка между частиците и зависи от техния вид.

Равенството (4.4.) дава с приближение изменението на потенциалната енергия на частиците, когато взаимното им положение (спрямо равенството - r_o) се изменя с x. Приближението е възможно при малки стойности на x и се дължи на пренебрегването на членовете от (4.1.), съдържащи x на степен по-висока от две. Графически зависимостта (4.4.) е показана на фиг. 4.3. с пунктираната параболична крива. Приближението се нарича хармонично заради вида на възникващата между двете частици хармонична сила. Като имаме предвид (3.22.) и (4.4.) за тази сила получаваме

$$\vec{f}(x) \approx -\beta \vec{x}. \qquad (4.6.)$$

Следователно при изменение на равновесното разстояние (r_o) между частиците с x, между тях възниква сила $(\vec{f})$, пропорционална на x и винаги насочена към равновесното положение.

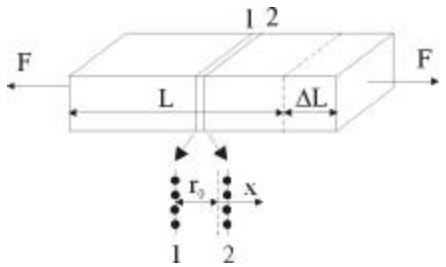
&4.3. Преход към макроскопичен модел на еластичността. Закон на Хук

1. Разглеждаме хомогенна пръчка с дължина L_o, съдържаща n атомни слоя с разстояние между слоевете r_o, т.е.

$$L_o = n \,.\, r_o \,. \qquad (4.7.)$$

Напречното сечение на пръчката е s, а броят на частиците във всеки слой - N. Приложената външна сила на опън $\vec{F}$ предизвиква изменение на разстоянието между атомните плоскости с x, което води до съответно удължаване на пръчката с DL (фиг. 4.4.), като:

$$\Delta L = n \,.\, x \,. \qquad (4.8.)$$



Фиг. 4.4.
Макроскопичен модел при опън на пръчка.

Силата $\vec{F}'$ ще се уравновесява от вътрешна сила $\vec{F}$, числено равна на F' и създаваща механично напрежение

$$\sigma = \frac{F}{s} \,. \qquad (4.9.)$$

Като имаме предвид, че $f = -bx$ за големината на $\vec{F}$ получаваме $F = N.b.x$, а за механичното напрежение

$$\sigma = \frac{N\beta}{s} x \,. \qquad (4.10.)$$

Ако умножим и разделим дясната част на (4.10.) с r_o, получаваме

$$\sigma = \frac{N\beta r_o}{s} . \frac{x}{r_o} \qquad (4.11.)$$

или $$\sigma = E \,.\, \varepsilon \,, \qquad (4.12.)$$

където $$E = \frac{N\beta r_o}{s} \qquad (4.13.)$$

се нарича модул на линейна деформация (еластичност) или модул на Юнг, а

$$\varepsilon = \frac{x}{r_o} \qquad (4.14.)$$

е относителна деформация и представлява относителното изменение на параметъра на кристалната решетка, предизвикано от външната сила. Като умножим и разделим дясната страна на (4.14.) с n и имаме предвид (4.7.) и (4.8.), получаваме

$$\varepsilon = \frac{nx}{nr_o} = \frac{\Delta L}{L_o}, \qquad (4.15.)$$

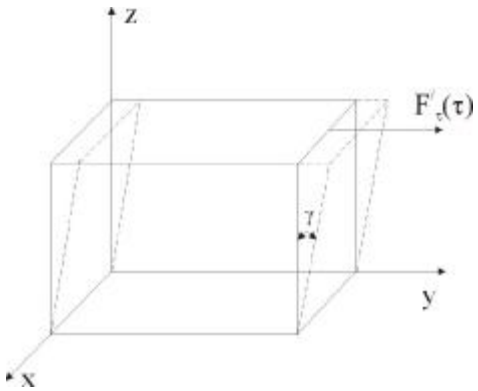
т.е. *e* представлява още и относителното удължаване на образеца под действието на силата на опън. Аналогичен ще бъде изводът и за силата на натиск: $\sigma = E.\varepsilon$.

Равенството (4.12) показва, че при линейна деформация възникващото механично напрежение е пропорционално на относителното изменение на дължината на тялото, т.е. на относителната деформация. Коефициентът на пропорционалност е равен на модула на Юнг. Тази зависимост е намерена експериментално от Хук и е известна като закон на Хук.

2. От микроскопичния модел на еластичността е очевидно, че законът на Хук е валиден само дотогава, докато е изпълнено хармоничното приближение (4.4.), т.е. за малки относителни деформации.

Физическият смисъл на модула на Юнг лесно се определя от равенство (4.12.). Модулът на линейна еластичност числено е равен на напрежението, което би предизвикало удължение на образеца равно на първоначалната му дължина. Когато $DL = L$, относителната деформация e е равна на единица и $E = s$. Модулът на Юнг има размерността на s, тъй като e е безразмерна величина. Употребява се и реципрочната стойност на модула на линейна деформация, наречена коефициент на линейна деформация $\alpha = \frac{1}{E}$, в SI се измерва в Pa^{-1}.

Модулът на линейна еластичност зависи само от вида на градивните частици, изграждащи тялото, и от тяхното взаимно положение (4.13.) и може да се изменя само чрез тяхната промяна. Тази промяна обаче не води до съществени изменения на модула на еластичност. Така например при внасяне в стоманата на значителни количества от легиращи елементи съществено може да се увеличи твърдостта и съвсем незначително (до 10%) модулът на еластичност. Увеличаването на медта в цинка до 40% практически не изменя модула на Юнг.



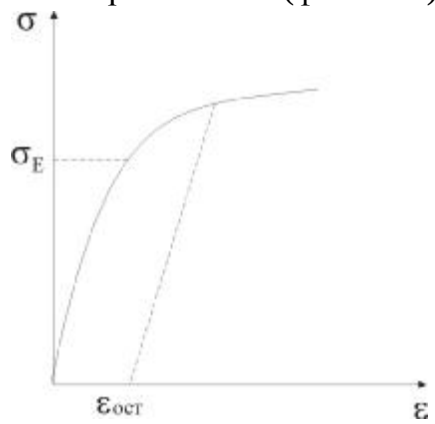
Фиг. 4.5.

Еластична деформация при плъзгане.

3. Доказва се, че законът на Хук е валиден не само при малки линейни деформации (в границите на еластичността), но и при малки еластични деформации на плъзгане. Под действие на тангенциалното напрежение t частичките на едно тяло се разместват, като всеки елементарен паралелепипед се навежда в посока на напрежението (фиг. 4.5.). Тази деформация се измерва с ъгъла g, на който се навеждат стените, първоначално перпендикулярни на $\vec{F}'_\tau$. В границите на хармоничното приближение

$$\tau = G \cdot \gamma . \qquad (4.16.)$$

G се нарича модул на ъглова деформация (модул на плъзгане). Той се измерва в същите единици, както и механичното напрежение. Реципрочната му стойност $\beta = \frac{1}{G}$ се нарича коефициент на ъглова деформация.



Фиг. 4.6.

Зависимост "напрежение – деформация".

4. При линейна деформация, когато външната сила $\vec{F}'$ расте непрекъснато, ще нарастват s и e. На фиг. 4.6. схематично е показана типичната крива "напрежение - деформация". Максималното напрежение s_E, до което се наблюдава линейна зависимост между напрежението и деформацията (изпълнен е законът на Хук) се нарича граница на еластичност. Над тази граница, характерна за всеки материал, се наблюдава или разрушаване на тялото, или нарушаване на пропорционалността на e и s. В първия случай материалът е крехък, във втория - пластичен. За крехките материали границата на еластичност съвпада с границата на якост (на разрушаване). За пластичните материали при механични напрежения по-големи от s_E възниква остатъчна (пластична) деформация $e_{ост.}$, т.е. след премахване на външната сила тялото не възстановява първоначалните си размери.

5. Работата, извършена от силата $\vec{F}'$ за деформация на тялото, се натрупва в него под формата на еластична енергия (W_E). От макроскопичния модел за линейна деформация (фиг. 4.4.) може да се определи плътността на еластичната енергия:

$$\rho_E = \frac{W_E}{V} \qquad (4.17.)$$

в деформираното тяло с обем V.

Елементарната работа dA, извършена от опъващата сила $\vec{F}'$ за увеличаване дължината на деформиращата се пръчка с безкрайно малката величина $d\,(DL)$, се превръща в еластична енергия:

$$dW_E = dA\,, \qquad (4.18.)$$

$$dA = F'.\,d\,(\Delta L)\,. \qquad (4.19.)$$

От (4.15.) $\Delta L = L_o\,.\,\varepsilon$, а от (4.9.) $F' = \sigma\,.\,S$ $\left(|F| = |F'|\right)$.

Тогава (4.19.) можем да запишем така:

$$dA = \sigma S L_o d\varepsilon\,, \qquad (4.20.)$$

тъй като $L_o = const.$

Като отчетем, че $S\,.\,L_o = V$, а $s = E\,.\,e$, от (4.18.) и (4.20.) получаваме

$$dW_E = V.E.\varepsilon.d\varepsilon\,. \qquad (4.21.)$$

Като приемем, че в границите на еластичността V практически не се променя, след интегриране получаваме

$$W_E = \frac{VE\varepsilon^2}{2}$$

или $$W_E = \frac{V.\sigma^2}{2E}\,, \qquad (4.22.)$$

тъй като $\varepsilon = \frac{\sigma}{E}$.

Като заместим (4.22.) в (4.17.) за плътността на еластичната енергия получаваме

$$\rho_E = \frac{\sigma^2}{2E}. \qquad (4.23.)$$

& 4.4. Якост. Теоретична и реална якост

1. При линейна деформация на опън, ако постепенно увеличаваме натоварващата сила, идва момент, когато тялото се разрушава. Якост наричаме отношението на максималната сила на натоварване и площта на напречното сечение на образеца, при която той се разрушава. Определена по този начин, якостта се измерва с

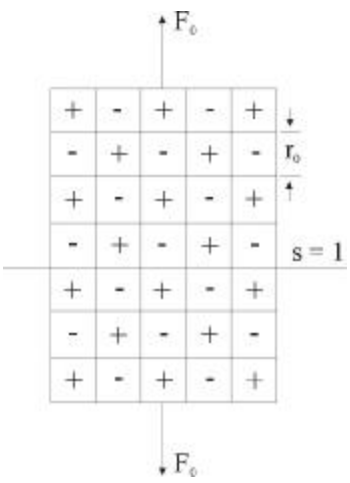
максималното механично напрежение ($\sigma_{max} = \frac{F_{max}}{S}$), което може да понесе изпитваното тяло и съществено зависи от условията на експеримента.

При разрушаване на кристалните тела в зависимост от температурата се наблюдават два съществено различни (даже по външен вид) начина на разрушаване. В първия случай, до разрушаването си, образецът не търпи видими изменения на размерите. Разрушаването се нарича "крехко" и настъпва около границата на еластичност. Във втория случай, в мястото на разрушаването, се образува стесняване "шийка". Разрушаването се нарича "пластично" и се предхожда от значителна пластична деформация. Граничната якост съществено зависи от времето на действие на разрушаващото усилие и представлява типична кинетична величина.

Тук се разглеждат само якостните характеристики при крехко разрушаване. Съществуват редица методи, с помощта на които на базата на силите на взаимодействие между градивните частици може да се пресметне граничната якост на материала. Така определена, тя се нарича теоретична якост (s_o).

2. Френкел определя теоретичната якост на йонните кристали и на металите, като използва споменатия вече аналог между структурата на металите и йонната кристална решетка от типа на NaCl. Различието е само в това, че колективизираните електрони не са съсредоточени в една точка (както отрицателните хлорни йони), а са равномерно разпределени в областите между положителните йони. Този факт обаче не оказва съществено значение при пресмятане на якостта, тъй като тя се определя от силите на взаимодействие между съседите с противоположни заряди.

На фиг. 4.7. схематично е показано сечението на йонен кристал.



Фиг. 4.7.
Схема на йонен кристал.

Граничното напрежение s_o за разделяне на кристала през сечение $s = 1$ е равно на силата F_o, приложена перпендикулярно на това сечение и предизвикваща разрушаване. Силата F_o е сума от силите f_o, с които всеки краен от едната половина йон действа на съседния йон от другата половина (през разделителната линия $s = 1$).

Съгласно закона на Кулон

$$f_o = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r_0^2} \qquad (4.24.)$$

където r_o е разстоянието между йоните. На всеки йон се пада площ r_0^2 и следователно броят на йоните, разположени на площ $s = 1$ ще бъде

$$N = \frac{1}{r_0^2}. \qquad (4.25.)$$

Тогава максималната сила за разделяне на кристала през сечението $s = 1$ ще бъде

$$F_o = Nf_o = \frac{e^2}{4\pi r_0^2 r_0^2}, \qquad (4.26.)$$

а теоретично определената якост

$$\sigma_o = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r_0^4}. \qquad (4.27.)$$

Като се заместят съответните величини за металите и йонните кристали, се получава $s_o \approx 1.10^9 \div 1.10^{10}$ Pa.

3. Теоретичната якост s_o може да бъде определена и чрез работата, необходима за разделяне на две съседни атомни плоскости на разстояние r_o, равно на параметъра на кристалната решетка. Ако с *DS* означим площта на атомната плоскост, през която става разделянето, силата за разделяне ще бъде

$$F_o = \sigma_o \, . \, \Delta S \, , \qquad (4.28.)$$

а работата за раздалечаване на плоскостите на разстояние r_o

$$\Delta A = \sigma_o \, . \, \Delta S \, . \, r_o \, . \qquad (4.29.)$$

Тази работа е равна на енергията *(DE)* за образуване на две нови повърхнини, всяка с площ *DS*.

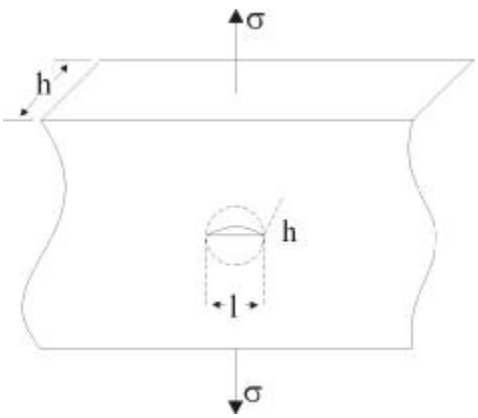
$$\Delta E = 2 \, \alpha \, \Delta S \, , \qquad (4.30.)$$

където *a* е коефициента на повърхностно напрежение и се измерва с работата, необходима за образуване на единица свободна повърхност. Като приравним десните страни на (4.29.) и (4.30.), получаваме

$$\sigma_o = \frac{2\alpha}{r_o} \, . \qquad (4.31.)$$

Независимо по кой от разгледаните два начина се определя теоретичната якост за даден материал от (4.27.)или от (4.31.)), получените стойности са от един и същ порядък и близки по значение.

4. Техническата якост (определена експериментално) s_p е на 2-3 порядъка по-ниска от теоретично определената. Така например за някои метали отношението s_o/s_p има следните стойности: за алуминий - 65, за сребро - 45, за мед - 50, за стомана - 70. Тази разлика се дължи на наличието на различни видове дефекти в реалните тела. Най-силно влияние оказват тримерните (макроскопични) дефекти: пори, пукнатини, включвания на чужди фази и др. Това предположение за първи път е изказано от английския физик Грифитсън. Негов е и методът за определяне на техническата (реална) якост на материалите.



Фиг. 4.8.
Към извода на реална якост.

На образец с формата на тънка пластина с дебелина *h* е приложено напречно (по дължината) напрежение *s* (фиг. 4.8.) В образеца, напречно на *s* е образувана микропукнатина с дължина *l*, разпространена по цялата дебелина на пластината.

Появата на пукнатина води до образуване вътре в образеца на свободна повърхнина. При положение, че при малки напрежения пукнатината може да се разглежда като безкрайно тънък процеп с дължина *l* и ширина *h*, лицето й е

$$S \approx 2 \, l \, h \, . \qquad (4.32.)$$

Това, съгласно (4.30.) води до увеличаване енергията на образеца с

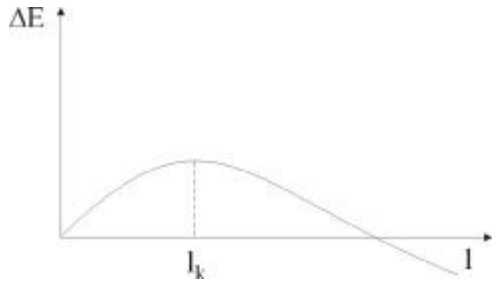
$$\Delta E \approx 2 \, l \, h \, \alpha \, . \qquad (4.33.)$$

Под действие на външното напрежение пукнатината се превръща в ротационен елипсоид с обем

$$V \approx l^2 \, h \, , \qquad (4.34.)$$

което намалява еластичната енергия на образеца съгласно (4.23.) с

$$\Delta E_2 \approx -l^2 h.\frac{\sigma^2}{2E} \quad . \qquad (4.35.)$$



Фиг. 4.9.
Изменение енергията на образеца в зависимост от дължината на пукнатината.

Тогава общото изменение на енергията на образеца, като функция от дължината на пукнатината l ще бъде:

$$\Delta E(l) = 2l\alpha h - \frac{\sigma^2 l^2 h}{2E}. \qquad (4.36.)$$

Тази зависимост схематично е показана на фиг. 4.9.

При някаква критична дължина на пукнатината $l = l_k$ изменението на енергията има максимална стойност и $\left(\frac{d\Delta E}{dl}\right)_{l=l_k} = 0$ или

$$l_k = \frac{2\alpha E}{\sigma^2} \quad . \qquad (4.37.)$$

Когато $l < l_k$, нарастването на пукнатина-та под действие на s е енергетично неизгодно. Когато обаче $l^3 \; l_k$, нарастването на пукнатината е самопроизволно, тъй като е енергетично оправдано (свързано е с намаляване на енергията на образеца). Това от своя страна води до крехко разрушаване на материала.

От (4.37.) може да бъде определена реалната (техническа) якост на материала:

$$\sigma_p \approx \sqrt{\frac{2\alpha E}{l_k}} \qquad (4.38.)$$

или $$\sigma_p = \beta\sqrt{\frac{2\alpha E}{l_k}} \; . \qquad (4.39.)$$

Този резултат експериментално е потвърден от много автори. Незначителните различия се отразяват на поправъчния коефициент b, който зависи главно от условията на опита. Ако в (4.38.) се заместят реалните стойности на величините за критичната дължина на пукнатините, се получават стойности от порядъка на микрон (за мед $l_к \approx 8 \; . \; 10^{-6} \; m$).

5. Наличието на микропукнатини и техните размери зависят от процеса на получаване на материалите и от тяхната механична обработка. Доказателство за това е зависимостта на якостта от размера на образците, особено при малки образци. Тази зависимост се нарича мащабен фактор. Експериментално е намерена зависимостта на средната якост $\overline{\sigma_p}$ на стъклени нишки от техния диаметър d (Табл. 4.1.).

Таблица 4.1.

Зависимост на реалната якост s_p от диаметъра на стъклени нишки d

d, μ	22	16	8
σ_p, Pa	220	1070	2070

Установената емпирична зависимост има вида:

$$\sigma_p = a + \frac{b}{d},$$

където *a* и *b* са константи, а *d* е диаметърът на нишката.

Разработвайки статистическата теория на якостта, при предположение, че дефектите са разпределени равномерно в целия обем, Френкел намира подобна зависимост за якостта от обема на образеца:

$$\sigma_p = A + \frac{B}{V},$$

където *A* и *B* са константи.

Тази зависимост показва, че колкото по-голям е обемът на образеца, толкова техническата якост по-слабо зависи от неговите размери.

& 4.5. Надеждност на материалите при натоварване

1. За якостните характеристики на материалите от значение е не само наличието на пукнатини, създадени при получаване на изделието. Не по-малко важен е и началният стадий на развитие на процеса на разрушаване, при който става образуване и нарастване на пукнатините до критичните им размери. Този процес протича с определена скорост и за неговото завършване (до разрушаването) се изисква известно време.

Времето *t*, определено от момента на натоварване на тялото до момента на неговото разрушаване, се нарича "време на устойчивост" или "дълговечност" на материала. Тази величина е от съществено значение при определяне на надеждността на материалите.

2. Между времето на устойчивост (t), механичното напрежение на опън (s) и температурата на материала (T) експериментално е установена следната зависимост:

$$\tau = \tau_o e^{\frac{U_o - \gamma\sigma}{kT}}, \qquad (4.40.)$$

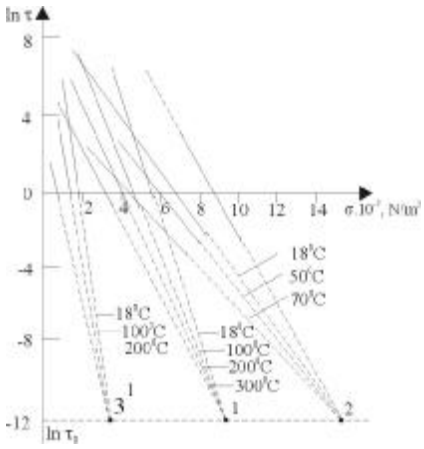
където t_o, U_o и g са константи, зависещи от природата и структурата на материала. При $T = const$ равенството (4.40.) може да се запише и така:

$$\tau = A\, e^{-\beta\sigma}, \qquad (4.41.)$$

където $A = \tau_o e^{\frac{U_o}{kT}}$ и $\beta = \frac{\gamma}{kT}$ са константи.

Зависимостите (4.40.) и (4.41.) експериментално са проверявани многократно за различни материали (метали, полимери, стъкла и др.) в широк температурен интервал.

На фиг. 4.10. в полулогаритмичен мащаб е показана зависимостта на времето на устойчивост от механично напрежение за алуминий (1), органично стъкло (2) и сребърен хлорид (3) при няколко константни температури. Линейният характер на зависимостта потвърждава верността на (4.41.). За един и същ материал правите за различни температури започват от една



Фиг. 4.10.

Зависимост на времето на устойчивост (t) от механичното напрежение за алуминий (1), органично стъкло (2) и сребърен хлорид (3) при няколко константни температури.

и съща точка, наречена полюс. Когато U_o - $g\ s = 0$, t не зависи от температурата и всички прави се сливат в една точка с ордината $lnt = lnt_o$. Оказва се, че за различни материали полюсите са разположени на една права, успоредна на абсцисната ос на разстояние lnt_o от нея. Опитно определената стойност на t_o е 10^{-12} ¸ 10^{-13} s и е от порядъка на периода на топлинните трептения на атомите от кристалната решетка.

След логаритмуване на (4.40.) се получава

$$\ln \tau = \ln \tau_o + \frac{U_a}{kT} \quad , \qquad (4.42.)$$

където $U_a = U_o - \gamma . \sigma$. (4.43.)

Величината U_a има размерност на енергия и се нарича енергия на активация на процеса на разрушаване.

Установява се, че U_a не зависи от температурата, а зависи само от механичното напрежение. Ако се построи експерименталната зависимост

$$\ln \tau = f\left(\frac{1}{T}\right),$$

може да се определи U_a за различни стойности на s. Когато $s = 0$, енергията на активация има максимална стойност и е равна на U_o. Експериментално може да се определи както U_o, така и s_{max}, при което $U_a = 0$, т.е. когато материалът се разрушава мигновено (за време t_o). Пак експериментално е доказано, че за метали максималната стойност на активационната енергия U_o добре съвпада с енергията на сублимация Q_a, а за полимери - с енергията на термично деструктиране Q_∂.

3. Тези резултати дават основание да се твърди, че разрушаването на материалите е кинетичен процес и най-общо може да се опише със следния физичен модел: Атомите в твърдите тела извършват топлинни трептения с период t_o » 10^{-12} - 10^{-13} s. В резултат на тези трептения от време на време може да стане разкъсване на връзката между частиците. Вероятността за съществуването на този процес зависи от височината на активационната бариера за разрушаване (U_a) и от температурата. Тази вероятност расте с увеличаване на температурата и намалява с увеличаване на U_a.

Когато няма приложено външно напрежение $(s = 0)$, енергията, необходима за разкъсване на връзката, е равна на енергията на самата връзка и височината на активационната бариера U_a е равна на топлината на сублимация.

Външното напрежение s намалява височината на активационната бариера (4.43.) и по този начин увеличава вероятността за разкъсване на връзките между частиците. Образуването на субмикроскопични области с разкъсани връзки и тяхното сливане една с друга води до поява и нарастване на пукнатини. Когато тези пукнатини достигнат критичен размер, тялото се разрушава. Колкото по-голямо е приложеното напрежение s, толкова по-ниска е активационната бариера (4.43.) и толкова по-голяма е скоростта на разкъсване на връзки, а оттам - по-кратко е времето за развитие на процеса на разрушаване.

При такава постановка разрушаване на материалите би трябвало да настъпва при всяко външно напрежение и да зависи само от продължителността на действие на натоварващата сила. Тогава пък става необясним фактът, че мостове и други съоръжения, построени преди векове и подложени на непрекъснато натоварване не се разрушават. Обяснението може да се открие при анализ на зависимостта от фиг. 4.10. Очевидно е, че колкото по-ниска е температурата на материала, толкова по-слаба е зависимостта на времето на устойчивост t от напрежението s (линията за 18 ^oC е почти вертикална). Следователно при достатъчно ниски температури такава

зависимост почти не съществува. За металите (особено труднотопимите) стайната температура се оказва достатъчно ниска, така че *s* на разрушаване фактически да не зависи от времето на натоварване. За всички останали случаи, когато се характеризира якостта на материалите, освен натоварващото напрежение винаги трябва да се указва и времето, през което материалът ще бъде натоварен (например лопатките на парните турбини, работещи при високи температури).

& 4.6. Пластичност на материалите

1. Пластичността е характерно, типично свойство на металите. Тя се наблюдава при всички натоварени състояния: свиване, опън и най-вече при тангенциално (плъзгащо) напрежение. Пластичните качества на металите зависят съществено от това дали материалът е монокристал, или е с поликристална структура. Монокристалните тела са много по-пластични от поликристалните. При описване на механизма на пластичната деформация обикновено се разглеждат опростени монокристални модели, а при изучаване на реалните характеристики се използват поликристални образци.

Първоначално е съществувала неправилна представа за механизма на пластична деформация (Боас, Шмид). Предполагало се е, че пластичните материали са изградени от успоредни слоеве, които при деформация се приплъзват, подобно на стълбче от монети или колода от карти.

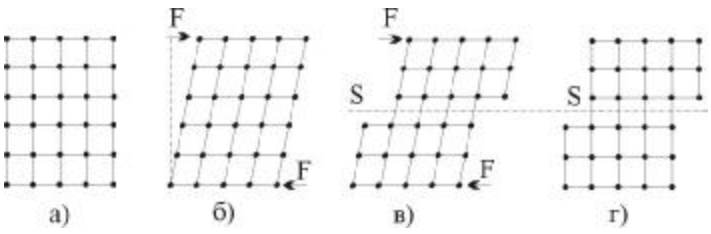
Съвременните модели за пластичната деформация са изградени на базата на молекулно-кинетичната теория на твърдите тела.

2. При ниски температури (по-ниски от температурата на рекристализация) пластичната деформация основно протича по два механизма: чрез плъзгане и чрез двойникуване.

Плъзгането представлява преместване на една част от кристала по отношение на друга без нарушаване на връзката между частите. На фиг. 4.11. схематично е показано възникването и развитието на остатъчна деформация в кристал под действието на плъзгаща (тангенциална) сила F′. До границата на еластичността (фиг. 4.11.“б”) кристалът се деформира еластично. Възникналото тангенциално напрежение t съгласно закона на Хук е пропорционално на ъгъла на отместване *g:*

$$\tau = G \cdot \gamma$$

и след премахване на външното натоварване (F′) атомите се връщат в своето първоначално положение. Над границата на еластичността по направление на определена плоскост ss′ настъпва отместване на една част на кристала по отношение на друга (фиг. 4.11.”в”) на едно или няколко атомни разстояния. След премахване на външната сила еластичните напрежения в кристалната решетка изчезват, но едната част от кристала остава отместена по отношение на другата (фиг. 4.11.”г”).



Фиг. 4.11.
Възникване и развитие на остатъчна деформация в кристал.

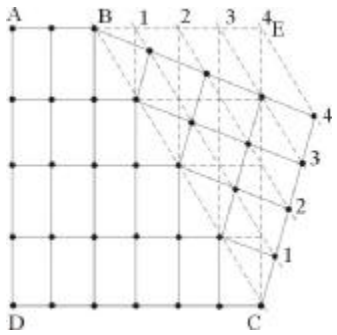
От тези малки необратими отмествания се получава резултантната остатъчна деформация като цяло.

Двойникуването представлява преместване (завъртане) на една част от кристала по отношение на дадена кристалографска равнина, при което завъртяната и

изходната решетка се оказват огледално симетрични спрямо равнината на двойникуване (фиг. 4.12.) При двойникуването не се извършват значителни отмествания на атомите един спрямо друг и остатъчната деформация е по-малка.

Способността на кристалите към пластична деформация съществено зависи от вида на силите на връзка между частиците. Ковалентната връзка е насочена и бързо намалява при незначително отместване на атомите един спрямо друг и връзката се разрушава, преди даден атом да заеме мястото на свой съсед.

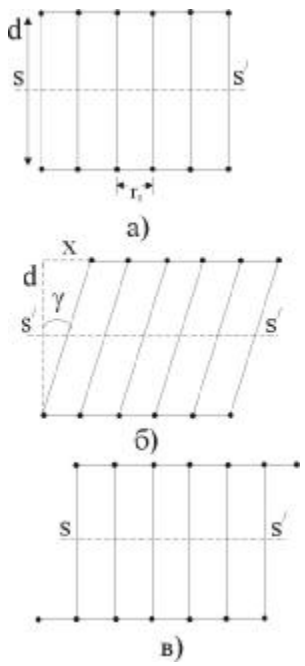
При ковалентните кристали, където не може да се извършва плъзгане, незначителните деформации преди разрушаване се обясняват с двойникуване. Подобно е положението и при йонните кристали, независимо че връзката не е толкова насочена.



Фиг. 4.12.
Двойникуване.

Металната връзка няма ориентиран характер, градивните частици са еднакви и поради това са възможни големи отмествания без нарушаване целостта на тялото. В много случаи характерът на връзката не е определящ за пластичността на материала. Например повечето от интерметалните съединения са крехки, независимо че връзката е метална.

3. Дълго време се е смятало, че плъзгането в кристала става по пътя на твърдо (интегрално) отместване на една част на кристала по отношение на друга, т.е. едновременно по всички плоскости, перпендикулярни на равнината на плъзгане ss′ (фиг. 4.12.). На базата на опростен атомен модел на кристалната решетка (фиг. 4.13.) може да се направи груба оценка на тангенциалното напрежение, предизвикващо такова плъзгане.



Фиг. 4.13.
Атомен модел на плъзгане.

При постепенното отместване на едната атомна плоскост по отношение на другата възниква тангенциално напрежение *t*, противопоставящо се на отместването и стремящо се да възстанови нарушеното равновесно положение. Ако приемем, че тангенциалното напрежение *t* в зависимост от преместването *x* (фиг. 4.13.”б”) се изменя по синусов закон, тази функция може да се представи графично по начин, показан на фиг. 4.14. и аналитично с равенството

$$\tau = A \sin \frac{2\pi x}{r_o}, \qquad (4.44.)$$

където r_o е равновесното разстояние между атомите в плоскостта на плъзгане, а A - константа.

За малки премествания са изпълнени условията:

$$\sin \frac{2\pi x}{r_o} \approx \frac{2\pi x}{r_o} \qquad (4.45.)$$

и $\tau = G \,.\, \gamma, \quad \tau \approx G \,.\, \mathrm{tg}\, \gamma,$

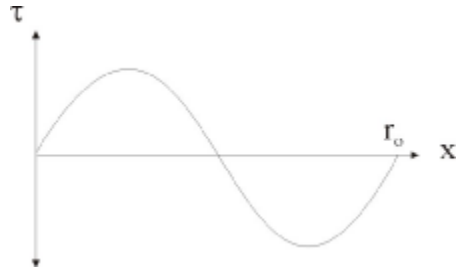
$$\tau \approx G \frac{x}{d}, \qquad (4.46.)$$

където d е разстоянието между атомите в равнина, перпендикулярна на равнината на плъзгане.

Като имаме предвид (4.45.), от (4.44.) получаваме

$$\tau \approx A\frac{2\pi x}{r_o} \ . \qquad (4.47.)$$

Ако приравним десните части на (4.46.) и (4.47.)



Фиг. 4.14.
Изменение на t в зависимост от x.

$$A\frac{2\pi x}{r_o} = G\frac{x}{d},$$

за A получаваме

$$A = \frac{r_o}{d}.\frac{G}{2\pi}. \qquad (4.48.)$$

Като го заместим в (4.44.), намираме

$$\tau = \frac{r_o}{d}.\frac{G}{2\pi}.\sin\frac{2\pi x}{r_o}. \qquad (4.49.)$$

Тангенциалното напрежение достига максимум $t = t_o$ при $x = r_o/4$, т.е. при $\left|\sin\frac{2\pi x}{r_o}\right| = 1$, което представлява теоретичната якост на материала при тангенциално натоварване и съгласно (4.49.) е

$$\tau_o = \frac{r_o}{d}.\frac{G}{2\pi} \ . \qquad (4.50.)$$

За кубична кристална решетка, когато $(d = r_o)$, се получава

$$\tau_o = \frac{G}{2\pi} \ . \qquad (4.51.)$$

По-точните пресмятания водят до незначителни разлики. Най-малката теоретично определена стойност е $\tau_o = \frac{G}{30}$. Тези стойности се отличават на 3-4 порядъка от експериментално определеното реално тангенциално напрежение t_p.

В таблица 4.2. са дадени реално определените и теоретично изчислени стойности на якостта при тангенциално натоварване за някои метални кристали.

Таблица 4.2.

Теоретично и реално определени стойности за якостта при тангенциално натоварване

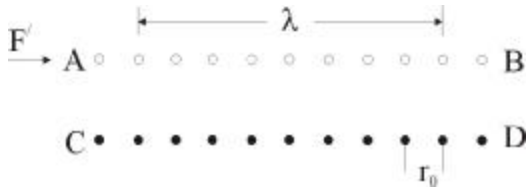
Метал	$\tau_p \cdot 10^{-7}$ Pa (опитно)	$G \cdot 10^{-7}$ Pa	$\tau_p \cdot 10^{-7}$ Pa (теоретично)	
			$G/2\pi$	$G/30$
Мед	0,10	4620	735	154
Никел	0,58	7800	1240	260
Желязо	2,90	6900	1100	230
Цинк	0,09	3780	600	126
Кадмий	0,06	2640	420	88

Този резултат показва, че плъзгането в металите става не по пътя на твърдото отместване на атомните плоскости една спрямо друга, а се извършва най-вероятно по механизъм, при който във всеки един момент се отместват сравнително малко атоми.

Тази идея е залегнала в разработения от Френкел дислокационен модел на пластичността.

4. При интегралния модел усилието за плъзгане е пропорционално на общия брой едновременно преместени атоми. При дислокационния модел силата за преместване не зависи от общия брой атоми в плоскостта, по която става плъзгането, тъй като усилието последователно се предава от един атом към друг.

За описване на дислокационния модел е достатъчно да се разгледат само две съседни атомни редици: долна - *CD* (неподвижна) и горна - *AB* (подвижна) (фиг. 4.15.)



Фиг. 4.15.
Към дислокационния модел.

Атомите от горната редица, намиращи се вляво от дадена вертикална граница (наляво от областта l), под действие на силата $\vec{F}'$ вече са успели да се придвижат на едно междуатомно разстояние вдясно по отношение на неподвижната редица *CD*. Атомите от *AB* в дясно от областта l още са в изходно положение, т.е. не са усетили действието на $\vec{F}'$. Областта l между тези две вертикални граници образува нещо подобно на "нониус", характеризиращо се с това, че на n атома от неподвижния ред противостоят $n+1$ или $n-1$ атома от подвижния ред. Този дефект в кристалната решетка се нарича дислокация - положителна, ако подвижните атоми се сгъстяват, и отрицателна - ако се разреждат. Когато атомите се преместват един спрямо друг на една "крачка" (едно междуатомно разстояние r_o) и самата дислокация, образувана от тези атоми, се премества равномерно по направление на редицата с дадена скорост $\vec{\omega}$. Доказва се, че тази скорост не може да превишава скоростта на разпространение на звука в подвижната редица ω_0. Преди създаването на дислокационния модел дислокациите са се разглеждали като стационарни състояния на кристала, свързани с вътрешните напрежения, и не са се правели дори и опити за количествена оценка на тяхната динамика.

В действителност плъзгането на кристала на разстояние, кратно на r_o, може да стане само в резултат на преместване на редица последователни дислокации. Най-елементарна схема на този механизъм последователно е показана на фиг. 4.16. "а"-"г". Ако в кристала има дислокация (минаваща през т. *A* перпендикулярно на предната страна на кристала), то в резултат на нейното преместване в плоскостта на плъзгане от ляво на дясно в края на тялото ще се появи преместване на едно междуатомно разстояние.

Разпространението на всяка отделна дислокация в атомната редица е подобно на движението на гъсеница, чиято "гърбица" има дължина l. Всяка дислокация с дължина l, движеща се със скорост w, притежава определена механична енергия W. Доказва се, че

$$\lambda = \lambda_0 \sqrt{1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}} \qquad (4.52.)$$

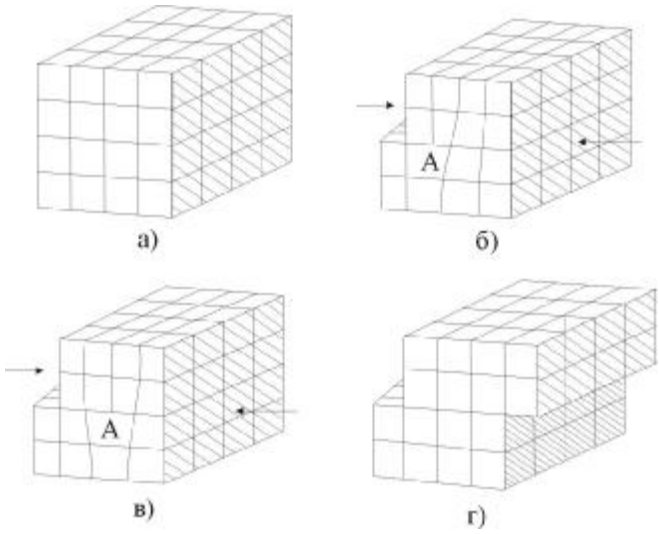
и

$$W = \frac{W_0}{\sqrt{1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}}} \quad . \qquad (4.53.)$$

Тези зависимости са аналогични на релативистичните формули за надлъжните размери на тялото и за неговата енергия. Доказва се, че дислокацията може да се премества само ако енергията й превишава някаква минимална стойност W_o, която

съответства на енергията на покой в теорията на Айнщайн. По аналогичен начин такава дислокация трябва да има максимална дължина l_o. Дислокации с енергия по-малка от W_o и дължина по-голяма от l_o не могат да се преместят.

5. От гледна точка на разглеждания модел W_o е минималната енергия на тласък, способен да предизвика преместване в редица атоми от кристала, водещо до пластична деформация. По такъв начин тази величина още се явява мярка за "непластичност" или поточно за твърдостта на кристалите. Сравняването на W_o за различни метали с измерената за тях твърдост по Бринел има добро съвпадение. От друга страна, от W_o може да се определи и реалното тангенциално напрежение, предизвикващо плъзгане t_p. Получените по този начин стойности са от порядъка на експериментално определените, а това е добро потвърждение на дислокационния модел на пластичността.



Фиг. 4.16.
Последователно придвижване на дислокациите.

& 4.7. Връзка между структурата и механичните свойства на кристалите

1. Може да се твърди, че дислокационният модел правилно обяснява въпросите, свързани с пластичността и твърдостта на металите. Въпреки това досега малко е направено по развитието на теорията на пластичността. В електрическите си свойства металите се различават от диелектриците по своята електропроводност, в механичните си свойства - по своята пластичност. Този факт показва, че високата пластичност на металите сигурно е свързана и с колективизацията на електроните, но до този момент произходът и природата на подобна корелация не са изяснени.

Ясно е, че пластичността на твърдите тела е свързана с наличието на дислокации и с възможности за тяхното свободно преместване. Следователно механичните свойства на материалите силно зависят от атомната структура и от междуатомните връзки, т.е. тези свойства са структурочувствителни.

Предполага се, че добрата пластичност на металите се дължи на малките размери на металните йони, които не затрудняват движението на дислокациите. Преместването на дислокациите силно се активира и с повишаване на температурата.

Освен чрез понижаване на температурата преместването на дислокациите може да се затрудни и чрез разтваряне в кристалната решетка на примеси (легиране), отделяне на вторична фаза, подреждане на твърди разтвори и др. Движението на дислокациите се затруднява още и при пресичане на дислокациите една с друга и с границите на зърната в поликристалните образци.

В същото време взаимодействието на дислокациите една с друга или с други дефекти може да доведе до възникване на нови дислокации. Тези процеси са много съществени, тъй като те именно поддържат развитието на пластичната деформация. В противен случай поради "изчерпване" на дислокациите деформацията може да се прекрати. Важна физична величина, характеризираща механичните свойства на

твърдите тела, е плътността на дислокациите - броят на дислокационните линии, пресичащи единица площ от вътрешността на тялото. Тази величина за съвършените монокристали е $1 - 10\ mm^2$ и $10^9 - 10^{10}\ mm^2$ за силно деформирани метали.

Това означава, че най-малка якост (най-ниска граница на еластичност) имат чистите монокристали. В тях плътността на дислокациите е сравнително малка, но, от друга страна, те не си пречат при своето движение.

2. Уякчаването на материала може да стане чрез увеличаване на примесите в кристалната решетка или чрез намаляване размерите на зърната (ултрадисперсни системи).

Пластичното деформиране само по себе си разрушава кристалната решетка, увеличава броя на дефектите и по този начин затруднява движението на дислокациите. В това е и същността на т.нар. деформационно уякчаване или наклеп. При това уякчаване протичат необратими процеси, свързани с преместването на атоми и на атомни части. Това води до нарастване на вътрешната енергия на кристала, най-често наричана енергия на остатъчните напрежения. Повишаването на вътрешната енергия на студено деформирания кристал го прави енергетично неравновесен. Тогава в него възникват и протичат процеси, стремящи се да го приближат към равновесното му състояние. Тези процеси са отдих и рекристализация.

Отдихът представлява в освобождаване на вътрешните напрежения в резултат на преместване на атоми от деформираните области в своите равновесни положения. Този процес протича без видимо изменение на структурата и води до частично или пълно снемане на напреженията.

При температури, приблизително равни и по-високи от $0,4\ T_{топене}$, започват да се образуват и израстват нови кристали, свободни от вътрешни напрежения. Центровете на кристализация се появяват в най-силно деформираните области. Процесът се нарича рекристализация.

И двата процеса се лимитират от дифузията на атоми и затова силно зависят от температурата на тялото, както и от скритата енергия на деформация.

& 4.8. Пътища за повишаване на механичните характеристики на материалите

1. Бързото развитие на техниката, особено през последните няколко десетилетия, непрекъснато води до повишаване на изискванията към конструкционните материали - нарастват натоварванията върху машиностроителните части, работните скорости и температури, агресивността на средите. В много от случаите тези материали се използват на границата на своите естествени възможности, а в същото време се изискват още по-сурови режими на работа. Съществен проблем е и икономията на материали и енергия при изработване на изделието. Всичко това е свързано с търсенето на пътища за повишаване на механичните характеристики на материалите. Въпросът се решава или чрез търсенето на начини (технологии) за повишаване на механичните качества на класическите материалите или чрез създаване на принципно нови материали, отговарящи на високите изисквания.

2. За да се подобрят якостните свойства на класическите материали, е необходимо да се затрудни възникването и движението на дислокациите. Това може да се реализира по два начина.

Първият, чрез създаване на бездефектни кристали (монокристали), в които са отстранени източниците на вътрешни напрежения, водещи в крайна сметка до образуване на пукнатини. Засега тези условия се реализират единствено в нишковидните (основно в лабораторни условия) монокристали. Техните якостни характеристики са близки до теоретичните. Съществено се увеличава и границата на еластичност. Така например нишковидните железни кристали понасят еластична деформация до 5,6%, докато за обикновеното желязо тя е ≈ 0,01%.

Необичайно високите механични свойства на нишковидните кристали се обясняват с правилната им вътрешна структура (липса на структурни дефекти и примеси). Това се дължи както на условията за израстване, така и на малките размери на кристалите (дължина от *2* до *10 mm* и дебелина от *0,05 m* до *5m*). Независимо от много високите им механични свойства нишковидните кристали практически са неприложими заради много малките им размери.

Вторият начин е напълно противоположен на първия. Той цели максимално "обезобразяване" на вътрешната структура на кристалите чрез въвеждане на примеси, отделяне на дисперсни фази, силна пластична деформация (деформационно уякчаване). Тези дефекти затрудняват движението на дислокациите и нарастването на пукнатините.

3. Премахването на разрива между изискванията на съвременната техника и възможностите на класическите материали през последните години се решава чрез търсенето на принципно нови пътища за създаване на нови материали. Един от тях е получаването на композиционни материали.

Най-старите композиционни материали са материалите с покрития. В много от случаите изработването на изделие с покритие е единствено възможният начин за решаване на сложни технически задачи чрез съчетаване на полезни свойства от различни материали. Сега се разработват и технологии за получаване на композиционни материали на базата на матрица от даден материал (Ni, Ti, Fe-Cr-Ni и др.) с пълнители от нишки, прахове, нишковидни кристали и др.

Друг начин за изменяне на класическата кристална структура на материалите е получаването им в аморфна фаза под формата на фолиа и покрития. Тези материали, главно метали, имат няколко порядъка по-висока твърдост и корозоустойчивост от класическите.

Принципно възможен начин за получаване на свръхяки и свръхустойчиви материали чрез промяна на структурата и връзката в кристалната решетка дава руският физик А. В. Степанов, анализирайки особеностите на молекулярните кристали от сяра. Серните кристали са изградени от молекули, свързани с относително слаби вандерваалсови сили. Тези кристали имат малка якост и ниска температура на топене (115^{o} С). В същото време в молекулата серните атоми са свързани с много големи ковалентни сили. Ако кристалната решетка на сярата се изгради от атоми, запазвайки помежду си тези сили, ще се получат кристали с няколко порядъка по-голяма якост и температура на топене 34700^{o} С. Аналогични промени биха могли да се получат и за други молекулни кристали. Фактът, че мекият графит и хексагоналният боров нитрид се превръщат в изключително твърди и труднотопими при замяна на молекулната връзка с ковалентна, доказва, че такава възможност е реална.

ГЛАВА ПЕТА

ТОПЛИННИ СВОЙСТВА НА МЕТАЛИТЕ

Тук се разглеждат основните топлинни характеристики на металите и тяхната физична интерпретация от гледна точка на атомния строеж. Тези свойства са свързани с топлинното движение на частиците, чиято скорост зависи от температурата.

Доказва се, че топлинният капацитет на твърдите тела основно се определя от поведението на кристалната решетка. При металите приносът на колективизираните електрони е незначителен, тъй като тяхното движение не е "топлинно" и при обикновени условия не зависи от температурата. От поведението на кристалната решетка се определя и топлинното разширение на металите.

Обратно, при топлопроводността участието на колективизираните електрони е определящо и това обуславя много по-високата топлопроводност на металите в сравнение с диелектриците.

За разлика от редица автори, при които изучаването на топлинните свойства започва със съвременните представи за динамиката на кристалната решетка, тук разглеждането им следва историческия ход на развитието на физичната представа за тези явления. Предполагаме, че един такъв последователен (във времето) подход е по-лек за възприемане.

& 5.1. Топлинен капацитет - класически модел. Закон на Дюлонг и Пти

1. По определение физичната величина молярен топлинен капацитет *(C)* се измерва с топлинната енергия *dQ*, която трябва да се предаде (отнеме) на един mol вещество, за да се измени температурата му с един градус. Или

$$C = \frac{dQ}{dT}. \qquad (5.1.)$$

В система SI се измерва в $J.mol^{-1}.K^{-1}$.

Такова едно определение само по себе си е непълно, тъй като количеството топлина, необходима за загряване (охлаждане) на веществото, зависи не само от изменението на температурата, но и от другите условия, при които се извършва процесът. Във физиката най-често се използват два молярни топлинни капацитета: при постоянен обем *(C*v*)* и при постоянно налягане *(Cp)*. И в двата случая топлинният капацитет за дадено вещество зависи само от температурата. За идеален газ между двата молярни топлинни капацитета съществува проста връзка:

Cp - Cv = R,

където *R* е универсалната газова константа.

За твърдите тела при стайна температура, поради малкия коефициент на топлинно разширение, *Cp* е само с 3 до 5 % по-голям от *Cv*. Тази е причината да се приема, че *Cp » C*v *= C* и да се говори само за молярен топлинен капацитет.

2. Френските физици П. Дюлонг и А. Пти (1819 г.) експериментално са установили, че всички химически прости вещества при стайна температура имат един и същ молярен топлинен капацитет, приблизително равен на 25 J/mol.K.

По-късно тази закономерност е обяснена от гледна точка на класическите представи за динамиката на кристалната решетка.

Градивните частици на твърдите тела извършват непрекъснато топлинно движение (трептене) около равновесното си положение. Поради комплексния

характер на силите на взаимодействие тези трептения се оказват много сложни и точното им описване е невъзможно. Използват се опростени модели. Един от тях е с познатото ни вече хармонично приближение (&4.2.). Тогава силите на взаимодействие между частиците могат да се разглеждат като хармонични *(f = - kx)*. При класическия модел се предполага, че дадена частица си взаимодейства само със своите съседи, което означава, че трептенията са независими и с еднаква честота.

Съгласно молекулно-кинетичната теория, средната кинетична енергия на трептящата с три степени на свобода частица е

$$\langle \varepsilon_k \rangle = \frac{3}{2} kT . \qquad (5.2.)$$

За газовете (парите) при нормални условия потенциалната енергия на частиците практически е нула, тъй като силите на взаимодействие са незначителни. При твърдите тела, съгласно приетия хармоничен модел, средната потенциална енергия е равна на средната кинетична енергия:

$$\langle \varepsilon_p \rangle = \langle \varepsilon_k \rangle . \qquad (5.3.)$$

Тогава средната механична енергия $\langle w \rangle$ на частицата, трептяща с една степен на свобода, съгласно (5.2.) и (5.3.) ще бъде

$$\langle w \rangle = кT. \qquad (5.4.)$$

Енергията на кристалната решетка, изградена от 1 mol вещество и частици, извършващи колебания с три степени на свобода, ще бъде

$$W^{реш.} = 3.N_A.\langle w \rangle . \qquad (5.5.)$$

където N_A е числото на Авогадро.

Като се има предвид, че $к\, N_A = R$, от (5.4.) и (5.5.) се получава

$$W^{реш.} = 3RT. \qquad (5.6.)$$

Тогава от (5.1.) топлинният капацитет на решетката е

$$C^{реш} = 3R. \qquad (5.7.)$$

Тъй като $R = 8{,}31\ J/mol.K$, за решетъчния молярен капацитет намираме

$$C^{реш} \approx 25\ J/mol.K, \qquad (5.8.)$$

което съвпада с измерените от Дюлонг и Пти стойности.

3. Съгласно класическите представи топлинният капацитет на металите трябва да е по-голям от този на диелектриците, тъй като към енергията на решетката трябва да се прибави и енергията на колективизираните електрони, т.е.

$$C = C^{реш} + C^{ел} . \qquad (5.9.)$$

Средната кинетична енергия на свободния електрон (от електронния газ) е $\langle \varepsilon_k \rangle = \frac{3}{2} kT$. Тогава за 1 mol едновалентен метал енергията на колективизираните електрони ще бъде

$$W^{ел} = \frac{3}{2} RT , \qquad (5.10.)$$

а електронният топлинен капацитет

$$C^{ел} = \frac{3}{2} R . \qquad (5.11.)$$

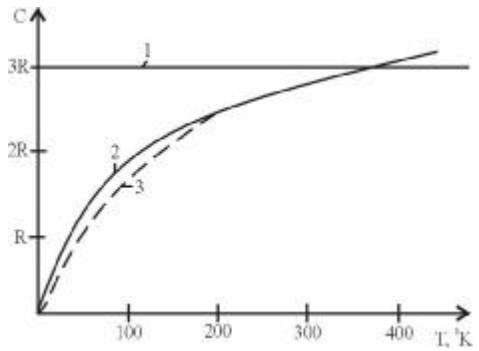
Или съгласно (5.9.), (5.7.) и (5.11.)

$$C \approx 37\ J/mol.K . \qquad (5.12.)$$

В действителност за металите, както и за диелектриците, в областта на високите температури (по-високи от стайната) е изпълнен законът на Дюлонг и Пти

(C = 25 J/mol.K). Това показва, че в топлинния капацитет на металите приносът на електронния газ е пренебрежимо малък, което е необяснимо от гледна точка на класическите представи. Съществен резултат от този класически модел е още и фактът, че топлинният капацитет на твърдите тела не зависи от температурата (5.7.), (5.11.).

4. Експерименталните резултати обаче показват, че с понижаване на температурата (по-ниска от стайната) топлинният капацитет рязко намалява и когато $T \to 0\ K$ C също клони към 0. На фиг. 5.1. са показани експериментално определената зависимост на топлинния капаците от температурата (за алуминий) - крива 2. Крива 1 показва закона на Дюлонг и Пти, а крива 3 показва тази зависимост съгласно модела на Айнщайн (&5.2)



Фиг. 5.1.
Зависимост на топлинния капацитет от температурата:
1 - съгласно закона на Дюлонг и Пти,
2 - експериментално определена,
3 - съгласно модела на Айнщайн.

Всичко това означава, че за ниски температури законът на Дюлонг и Пти не е изпълнен и че класическият модел не може да даде обяснение на температурната зависимост на топлинния капацитет за температури по-ниски от стайната.

& 5.2. Квантов модел на Айнщайн за топлинния капацитет на кристална решетка

1. През 1906 г. Айнщайн прави първите опити за обясняване на температурната зависимост на топлинния капацитет на твърдите тела за температури по-ниски от стайната. Той предполага, че твърдото тяло представлява съвкупност от атоми, които трептят като независими един от друг хармонични осцилатори с еднаква честота n (или $w = 2pn$). Дотук предположението не се различава от класическия модел. Новото е в това, че тези осцилатори удовлетворяват условието на Планк за квантуване на тяхната енергия.

В квантовата механика се доказва, че енергията на квантовия осцилатор е

$$w = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \qquad (n = 0, 1, 2, 3, \ldots..). \qquad (5.13.)$$

Нулевата $(n = 0)$ енергия на осцилатора $\left(\frac{1}{2}\hbar\omega\right)$ се запазва и при $T = 0\ K$, което показва, че тя не е топлинна и при разглеждане на топлинните свойства може да се пренебрегне.

Съгласно (5.13.) минималната порция енергия, която може да поглъща или изпуска кристалната решетка при топлинни трептения и която съответства на преход между две съседни енергетични нива на топлинния квантов осцилатор, е

$$\varepsilon_ф = \hbar\omega. \qquad (5.14.)$$

Тази порция, или по-точно кванта енергия на топлинните трептения на решетката, се нарича фонон.

За яснота може да се направи аналогия между абсолютно черно тяло и кристал. Обемът на абсолютно черното тяло е изпълнен с равновесни топлинни излъчвания. От квантова гледна точка тези излъчвания се разглеждат като газ, образуван от кванти

светлина - фотони, притежаващи енергия $\varepsilon = h\nu$ и импулс $\vec{P} = \frac{h}{\lambda} = \frac{h\nu}{c} = \hbar\vec{k}$, където *l* и *c* са съответно дължината и скоростта на светлинната вълна, а $\vec{k}$ е вълновият вектор.

По същия начин еластичните вълни, изпълващи кристала, могат да се разглеждат като газ, образуван от квантите на нормалните трептения на възлите на кристалната решетка - фонони, притежаващи енергия $\varepsilon_\phi = \hbar\omega$ и импулс $P_\phi = \frac{h}{\lambda} = \frac{\hbar\omega}{v} = k\hbar$, където *l* и v са съответно дължината и скоростта на акустичните вълни. Тези трептения и вълни се наричат още акустични или звукови. Честотата на трептене на градивните частици в твърдите тела е от порядъка на 10^{13} Hz, което съответства на квант енергия 6.10^{-21} J. Тази стойност е близка до енергията *кТ* за стайна температура - 4.10^{-21} J.

2. Съгласно разпределението на Болцман броят на атомите, трептящи с енергия *nhw*, е пропорционален на $e^{-\frac{n\hbar\omega}{kT}}$. Като се използват статистическите правила за осредняване, може да се намери средната енергия на едномерния (с една степен на свобода) квантов хармоничен осцилатор и тя е

$$\langle w \rangle = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \qquad (5.15.)$$

Същият резултат се получава, ако се използва функцията за разпределение на Бозе-Айнщайн:

$$f_{(w)} = \frac{1}{e^{\frac{w}{kT}} - 1}, \qquad (5.16.)$$

на която се подчиняват фотоните и фононите.

Като се има предвид, че общата енергия *W* на решетката, изградена от 1 mol вещество и трептяща с три степени на свобода, се дава с (5.5) и като се замести (5.15.) за енергията на решетката, се получава

$$W = 3N_a \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}, \qquad (5.17.)$$

а за топлинния капацитет (съгласно (5.11.)):

$$C = 3R\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1\right)^2} \quad . \qquad (5.18.)$$

Ако положим

$$\theta_A = \frac{\hbar\omega}{k}, \qquad (5.19.)$$

от (5.18) получаваме

$$C = 3RF\left(\frac{\theta_A}{T}\right),$$

където $F\left(\frac{\theta_A}{T}\right)=\left(\frac{\theta_A}{T}\right)^2.\frac{e^{\frac{\theta_A}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_A}{T}}-1\right)^2}$.

Величината q_A има размерност на температура и се нарича Айнщайнова характеристична температура. Тя е важен параметър в модела на Айнщайн. Определя се така, че да се получи най-добро съвпадение между теоретично и експериментално определените графични зависимости на $C = F\left(\frac{\theta_A}{T}\right)$. Получаваните стойности за q_A са от порядъка на 300 К, т.е. близки до стайната температура.

Като се знае q_A , от (5.19) може да се определи съответната характеристична честота w_A на трептене на кристалната решетка за модела на Айнщайн. Тя е от порядъка на 10^{13} Hz.

3. При анализ на температурната зависимост на топлинния капацитет за удобство се разглеждат две гранични температурни области:

А) Област на високите температури, когато $T >> q_A$ или $\mathbf{h}w << kT$, т.е. $\frac{\mathbf{h}\omega}{kT} << 1$.

Тогава в (5.18), ако разложим експоненциалната функция в ред по степените на $\frac{\mathbf{h}\omega}{kT}$

$$e^{\frac{\mathbf{h}\omega}{kT}} = 1+\frac{\mathbf{h}\omega}{kT}+\frac{1}{2}\left(\frac{\mathbf{h}\omega}{kT}\right)^2+....$$

и запазим само най-големите събираеми $\left(1+\frac{\mathbf{h}\omega}{kT}\right)$ и като приемем, че $e^{\frac{\mathbf{h}\omega}{kT}} \approx e^0 = 1$, за топлинния капацитет от (5.18) получаваме

$C \approx 3R$.

Следователно за високотемпературния интервал разглежданият квантов модел на Айнщайн отговаря на експерименталните резултати - съответно на закона на Дюлонг и Пти (5.7.).

Б) Област на ниски температури, когато $T << q_A$ или $\mathbf{h}w >> kT$, т.е. $\frac{\mathbf{h}\omega}{kT} >> 1$.

Тогава в знаменателя на (5.18.) единицата може да се пренебрегне и за молярния топлинен капацитет на решетката (който в действителност е и общият топлинен капацитет на веществото &5.1 т.3) получаваме

$$C \approx 3R\left(\frac{\mathbf{h}\omega}{KT}\right)^2 e^{-\frac{\mathbf{h}\omega}{kT}} . \qquad (5.20.)$$

Резултатът показва, че когато температурата се понижава, топлинният капацитет намалява бързо и се стреми към нула, тъй като експоненциалната функция има по-силно влияние. Това се обяснява и с възприетия квантов характер на осцилаторите и по-конкретно с дискретния характер на енергетичния им спектър (липсата на стойности за енергията, разположени между отделните енергетични нива *n = 0, 1, 2 . . .*). Когато kT е много по-малко от $\mathbf{h}w$, т.е. от височината на първото енергетично ниво, повечето от частиците имат енергия, съответстваща на най-ниското стъпало на енергетичната стълбичка *(n = 0).* Само една малка част от осцилаторите

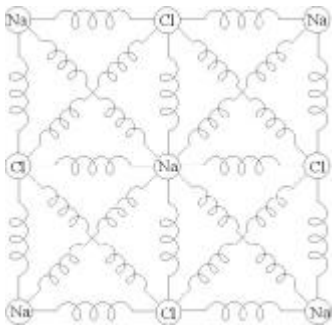
имат енергия един квант, а броят на частиците с енергия два и повече кванта е пренебрежимо малък.

За температури от горната част на разглежданата нискотемпературна област известно влияние оказва квадратичната функция и намаляването на C е по-плавно. Когато температурата стане по-ниска от $0{,}2.\frac{\mathbf{h}\omega}{\mathrm{k}}$, по-силно влияние оказва експоненциалната функция и топлинният капацитет започва да намалява много по-бързо. В този температурен интервал се наблюдава различие между експерименталните резултати и тези, определени по модела на Айнщайн (фиг. 5.1 - пунктираната линия). Причината за това различие се съдържа в предположението, направено от Айнщайн, че възлите на кристалната решетка извършват независими трептения и следователно трептят с еднаква честота.

Независимо че моделът на Айнщайн няма много добро съвпадение с експерименталните резултати, той съдържа революционни за времето си идеи и е значителна крачка напред (в сравнение с класическия модел) не само в развитието на теорията за топлинния капацитет, но най-вече и в развитието на квантовата теория на твърдото тяло. Следвайки модела на Айнщайн, но вече като отчита и връзката между отделните частици, което води до различна честота на трептене на осцилаторите, Дебай (1912 г.) намира още по-правдоподобно обяснение на температурната зависимост на топлинния капацитет.

& 5.3. Топлинни колебания на атомите от кристалната решетка

1. Недостатъците в модела на Айнщайн се дължат на предположението, че атомите (градивните частици) в кристалната решета извършват независими топлинни колебания. В действителност поради силното взаимодействие между частиците трептенията се предават и на съседни възли и в кристала възниква колективно движение на всички атоми. Това означава, че кристалът трябва да се разглежда като съвкупност от подредени частици, свързани помежду си с идеални (изпълняващи закона на Хук) безтегловни пружинки. На фиг. 5.2. е показан модел на равнинна кристална решетка на NaCl, в който възлите са свързани с пружинки.

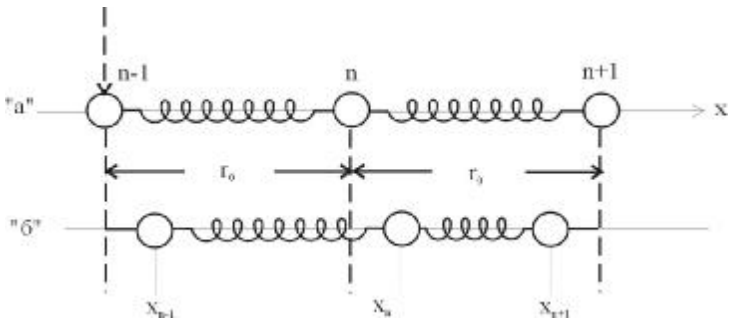


Фиг. 5.2.
Модел на равнинна кристална решетка на NaCl, в който възлите са свързани с пружинки.

В този случай видът на извършваните топлинни колебания на частиците е изключително сложен. На практика за математическото описване на тези процеси се използват опростени модели, като най-опростеният от тях е моделът на едномерна кристална решетка, изградена от еднакви атоми. Тук разглеждаме този модел веднъж, за да покажем физическата идея и втори път - за доказателство, че в случая и най-опростеният модел изисква твърде сложни изчисления, които няма да извършваме. Прилагат се и чисто описателни подходи (каквито ще използваме), съобразени с физическата същност на топлинните колебания и водещи до същите крайни резултати.

2. Разглеждаме динамиката на безкрайна верига от еднакви атоми с маса m, разположени на разстояние r_0, съответстващо на параметъра на кристалната решетка

(фиг. 5.3). Това предположение премахва трудностите, свързани с крайните ефекти, и гарантира еднакви условия за движение на всички атоми. Отклоненията от равновесното положение на възлите *n-1, n* и *n+1* означаваме съответно с x_{n-1}, x_n, x_{n+1}.



Фиг. 5.3.
Модел на едномерна верига от еднакви атоми.

При малки отклонения от равновесното положение *(½x½<< r_0)* силите на взаимодействие между атомите могат да се разглеждат като квазиеластични. Силите, действащи на *n-тия* атом от страна на *(n-1)-я* и *(n+1)-я* атом, ще бъдат:

$$f_{n,\,n-1} = -\beta\,(x_n - x_{n-1}),$$
$$f_{n,\,n+1} = -\beta\,(x_n - x_{n+1}), \qquad (5.21.)$$

където $b > 0$ е коефициентът на квазиеластичната сила. Резултантната сила, действаща на *n*-тия атом, ще бъде

$$f_{n,} = -\beta\,(2x_n - x_{n-1} - x_{n+1}), \qquad (5.22.)$$

а законът за движение на този атом съгласно класическата механика

$$m\frac{d^2x_n}{dt^2} + \beta(2x_n - x_{n-1} - x_{n+1}) = 0\,. \qquad (5.23.)$$

Ясно е, че дори и в този най-опростен случай, решаването на безкрайната система от "зацепващи" се уравнения (5.23), в които неизвестната функция $x_n(t)$ е свързана със съседните неизвестни функции $x_{n-1}(t)$ и $x_{n+1}(t)$, представлява изключително трудна математическа задача.

3. Нещата значително се опростяват, ако безкрайната атомна верига се разглежда като изпъната струна. Трептението на безкрайна струна представлява бягаща монохроматична вълна, описваща се с уравнението

$$\xi\,(x, t) = A\,.\,\sin\,(\omega t - kx), \qquad (5.24.)$$

където *x* е елонгацията, *A* - амплитудата, *w* - кръговата честота, $\vec{k}$ - вълновият вектор, имащ посока, съвпадаща с посоката на разпространение на вълната.

Ако приемем, че вълната може да се разпространява и в двете посоки на ос *x* ($\kappa > 0$ и $\kappa < 0$) и че общото решение е сума от двете решения, тогава уравнението на вълната, записано в комплексна форма, е

$$\xi(x, t) = Ae^{i(\omega t - kx)}. \qquad (5.25.)$$

За вълни, разпространяващи се в непрекъсната струна, абсолютната стойност на вълновия вектор и честотата могат да приемат всички стойности от *0* до ¥. В този случай е изпълнено условието

$$\omega = |\,k\,|\,.v_0 \quad \left(k = \frac{2\pi}{\lambda}\right), \qquad (5.25^*)$$

където v_0 е скоростта на разпределение на звука в материала на струната. До това равенство са стига от $\omega = \frac{2\pi}{T}$, $T = \frac{\lambda}{v_0}$, $\omega = \frac{2\pi}{\lambda}.v_0$.

Ако се отчете дискретният характер на атомната верига в (5.24.) и (5.25.) вместо непрекъсната координата *x*, е необходимо да се постави дискретната величина $n\,.\,r_0$ *(n = 1, 2, 3 . . .)*. Тогава търсеното решение ще има вида

$$x_n = Ae^{i(\omega t - knr_0)}, \qquad (5.26.)$$

където амплитудата A не зависи от номера на възела, а x_n е елонгацията на n-тия възел $(x \neq x_n)$.

Като използваме този вид за решение (5.26.) и го заместим в уравнението (5.23.), след необходимите пресмятания (Приложение 1) за кръговата честота се получава

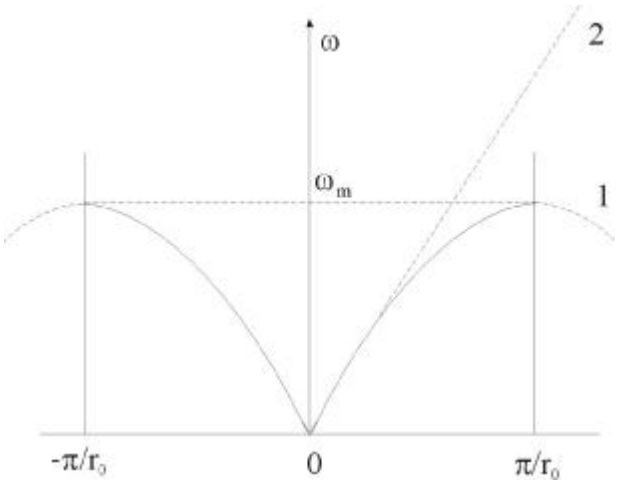
$$\omega = \omega_m \left| \sin \frac{kr_o}{2} \right|, \qquad (5.27.)$$

където $\omega_m = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}}$ (5.28.)

и представлява максималната честота, която може да се възбуди в безкрайната дискретна атомна верига.

Като се има предвид, че $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, (5.27.) може да се запише и така:

$$\omega = \omega_m \left| \sin \frac{\pi r_o}{2} \right|. \qquad (5.27^*)$$



Фиг. 5.4.
Зависимост на честотата от вълновото число:
1 - за дискретна атомна верига от еднакви частици,
2 - за непрекъсната струна.

Този резултат показва, че при дискретната атомна верига съществува дисперсия. Честотата w не е пропорционална на вълновия вектор $\vec{k}$, както при непрекъсната струна (5.25*), а се изменя с дължината на вълната l (с $\vec{k}$) по синусов закон.

На фиг. 5.4. е показана дисперсната крива на вълни в едномерна решетка, съставена от еднакви частици. С пунктираната права е дадена зависимостта за непрекъсната струна.

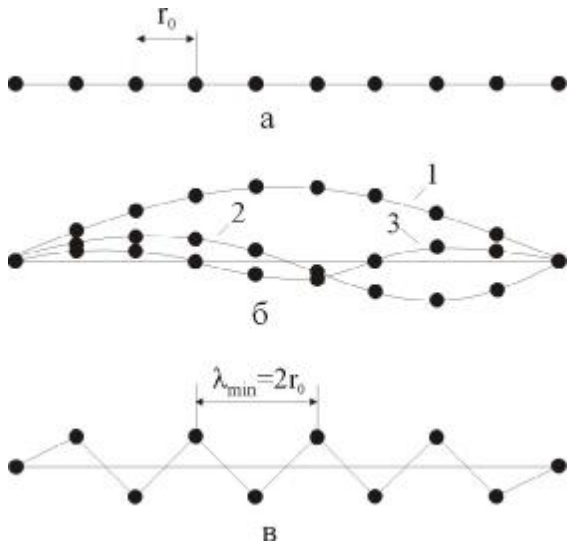
Доказва се, че за възлите на кристалната решетка вълни с вълнови числа, различаващи се с $\frac{2\pi}{r_0}$, са неразличими. Областта с физически различни значения за вълновото число има ширина $\frac{2\pi}{r_0}$. Всички останали значения могат да бъдат приведени към значения от тази област. Прието е тази област да се избира така, че точката $\kappa = 0$ да лежи в нейния център и да се нарича първа зона на Брюлиен.

Този резултат показва, че периодичността на честотата по вълновото число (и по вълновия вектор за тримерна верига) е следствие от пространствената периодичност на кристалната решетка.

На максималната честота w_m (5.28.) съответства минимална дължина на вълната, която може да се разпространява в атомната верига. От (5.27.) е ясно, че $k_{max} = \frac{\pi}{r_0}$ (когато $\left| \sin \frac{kr_0}{2} \right| = 1$), тогава от $\lambda_{min} = \frac{2\pi}{k_{max}}$ следва, че

$$\lambda_{min} = 2\, r_0 . \qquad (5.29.)$$

4. Същият резултат може да се получи, ако се разгледа образуването на напречни стоящи вълни в атомна верига (примерно с дължина L), закрепена в двата си края и разглеждана като трептяща струна (фиг. 5.5)



Фиг. 5.5
Стоящи вълни в атомна верига.

Освен двата възела в краищата на струната (основно трептене) могат да съществуват и други възли, отстоящи на равни разстояния един от друг по дължината на струната. Тогава се получава т.нар. обертонове. Когато атомната нишка е закрепена само в двата си края (крива 1), получава се основното трептение, отговарящо на най-ниска честота w_{min} (съответства $l_{max} = 2L$). Ако нишката е закрепена и в средата (крива 2), получава се стояща вълна с възел и в средата на нишката ($l = L$). Крива 3 съответства на стояща вълна с два възела, делящи нишката на три равни части $\left(\lambda = \frac{2L}{3}\right)$ и т.н. Най-късата дължина на вълната, която може да се получи в такава атомна верига, е $l_{min} = 2r_0$ (5.29.). На тази дължина (съгласно 5.25*) съответства максимално възможната честота на трептене на атомната верига

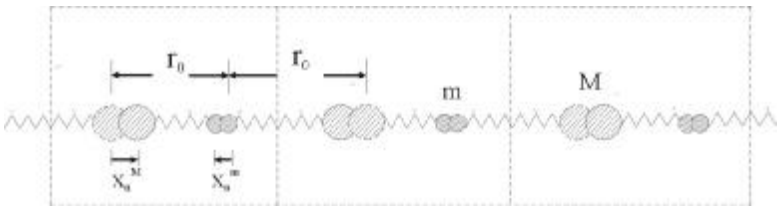
$$\omega_m = \frac{\pi}{r_0}.v_0 . \qquad (5.30.)$$

Тази честота е характерна за даден материал и както се вижда, може да се определи и чрез параметъра на кристалната решетка и скоростта на разпространение на акустичната вълна (5.30.).

Като се използва моделът на едномерна кристална решетка, може да се премине към тримерен атомен модел, който дава по-пълна представа за динамиката на кристалната решетка, но по същество физическите резултати не се различават съществено от тези при едномерна верига.

Примерен аналог на кристални решетки, изградени от еднакви атоми, са стенно- и обемноцентрираните кубични решетки, в които кристализират голяма част от металите.

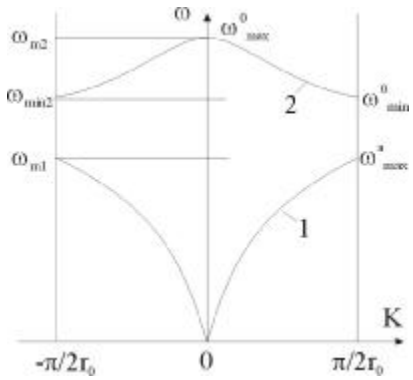
5. По-съществени различия се получават, ако кристалната решетка е изградена от два вида атоми - по тежките с маса M и по-леките с маса m. Типичен тримерен пример за подобен вид решетка са кристалите на NaCl. Едномерен модел на решетка от два вида атоми е показан на фиг. 5.6. Разстоянието между равновесните положения на атомите е r_0. Всеки атом от първи вид (M) има най-близки съседи от втория вид (m) и обратно. Атомите от даден вид образуват правилна едномерна елементарна решетка с константа $2r_0$. Като се използват същите разсъждения както за верига от еднакви атоми, за всеки вид атоми могат да се получат съответните уравнения и да се търсят техните решения. Без да правим това, ще посочим само характерните резултати за този тип кристална решетка.



Фиг. 5.6

Едномерен модел на решетка от два вида атоми.

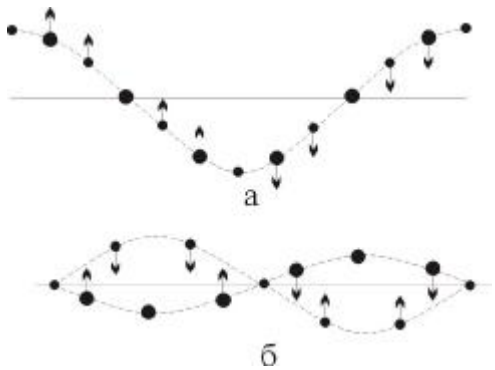
В случай на верига от еднакви атоми за дадена стойност на вълновото число κ ($\kappa > 0$, когато вълната се разпространява надясно, и $\kappa < 0$ - когато се разпространява наляво) съответства на една стойност на честотата w. Честотният спектър е показан на фиг. 5.4., крива 1. В случай на верига от два вида атоми се оказва, че за дадено k се получават две значения за w. Честотният спектър на тази двузначна функция на k е показан на фиг. 5.7 и се състои от две криви. Това се дължи на факта, че в такъв вид атомна верига е възможно да се появят два вида напречни трептения, показани на фиг. 5.8. Трептенията от 5.8. "а" по вид не се различават от трептенията на верига от еднакви атоми: съседните атоми практически трептят с еднакви фази и при $\kappa = 0$ $w = 0$. Такива трептения се наричат акустични, тъй като включват целия спектър от звуковите колебания в атомната верига. Те играят основна роля в определянето на топлинните свойства на кристалите. Техният честотен спектър се описва с кривата 1 от фиг. 5.7. и съответства на спектъра на верига от еднакви атоми с изключение на две особености:



Фиг. 5.7.

Дисперсни криви за акустични (1) и за оптични (2) трептения.

1) Първата зона на Брюлиен е с ширина $\pm p/2r_0$ (за верига от еднакви атоми е $\pm p/r_0$). Следователно при двуатомна верига ширината на зоната на Брюлиен се определя не от разстоянието между най-близките атоми, а от размера на елементарната кристална решетка, който в случая е $2r_0$.



Фиг. 5.8.

Трептения на едномерна кристална решетка от два вида атоми.

2) Максималната възможна честота на акустичните колебания е

$$\omega_{max}^{a} = \sqrt{\frac{2\beta}{M}} \qquad (5.31.)$$

и не зависи от масата на по-леките атоми.

В случая на нормални трептения от вида на фиг. 5.8. "б" съседните атоми трептят с противоположни фази. Такива колебания могат да се разглеждат като трептене на две подрешетки, всяка съставена от еднакви атоми. Тези трептения се наричат оптични и играят основна роля при взаимодействие на светлината с кристала. Тяхната дисперсионна крива се описва с крива 2 от фиг. 5.7. При малки стойности на κ, когато κ клони към 0, честотата w клони към

$$\omega_{max}^{0} = \sqrt{2\beta\left(\frac{1}{M}+\frac{1}{m}\right)}. \qquad (5.32.)$$

При нарастване на κ честотата намалява до

$$\omega_{min}^{0} = \sqrt{\frac{2\beta}{m}}\ , \qquad (5.33.)$$

която съответства на възможно най-малката дължина на вълната $l = 4r_0$. В този случай тежките атоми са съвсем неподвижни и вълната се разпространява за сметка на трептението на леките атоми.

Оказва се, че за решетка от два вида атоми в честотния интервал $\left[\omega_{max}^{a},\omega_{min}^{0}\right]$ дисперсното уравнение няма решения за реални стойности на κ. Аналогична ситуация има и за верига от еднакви атоми за всички честоти по-големи от w_m. Честотният интервал, за който k няма реални стойности (решенията са комплексни числа), образува т.нар. забранена зона. Всяка вълна с честота от този интервал силно се поглъща от кристала.

Отношението на масите m/M определя ширините както на забранената зона, така и на оптичния интервал $\left[\omega_{max}^{a},\omega_{min}^{0}\right]$. Ако масите m и M малко се различават, забранената зона е тясна, а оптичният интервал е широк. Ако различието между масите е голямо, забранената зона е широка, а оптичните честоти образуват тясна ивица близка, до ω_{min}^{0}.

& 5.4. Спектър на собствените честоти на топлинните трептения

1. Моделът на Айнщайн показа, че предположението за еднаква честота на трептене на възлите от кристалната решетка е неоснователно. Един от основните въпроси от динамиката на кристалната решетка е намирането на разпределението по честоти на трептенията. Тук разглеждаме един от най-опростените подходи за решаването на този проблем.

Дължината на вълната, която може да възникне във верига от еднакви атоми (фиг. 5.5.), се определя от равенството

$$\lambda_n = \frac{2L}{n} \qquad (n = 1, 2, 3, \ldots . N), \qquad (5.34.)$$

където L е дължината на веригата, а N - броят на атомите в нея.

Тогава броят на напречните трептения z с дължина на вълната равна или по-голяма от l_n, които се възбуждат във веригата, ще бъде

$$z = \frac{2L}{\lambda_n} = n\,.$$

По аналогичен начин броят на стоящите вълни в тримерен кристал с обем V (например куб с ръб L), имащи дължина равна или по-голяма от l, ще бъде

$$z = \left(\frac{2L}{\lambda}\right)^3 = \frac{8V}{\lambda^3}. \qquad (5.35.)$$

По точните пресмятания показват, че този брой е

$$z = \frac{4\pi V}{\lambda^3}. \qquad (5.36.)$$

Тъй като $\lambda = \frac{2\pi}{\omega}.v_0$, от (5.36) получаваме

$$z = \frac{V}{2\pi^2 v_0^3}.\omega^3. \qquad (5.37.)$$

Като диференцираме (5.37.), ще получим броя на напречните трептения, които имат честота в честотния интервал [*w, w + dw*]

$$dz = \frac{3V}{2\pi^2 v_0^3}\omega^2 d\omega. \qquad (5.38.)$$

2. Функцията

$$\xi(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2 v_0^3}\omega^2 \qquad (5.39.)$$

дава плътността на напречните трептения в интервала *dw* и се нарича функция на разпределение на напречните трептения по честота.

Тъй като броят на напречните трептения, които могат да възникнат в кристал, е равен на броя на частиците по степените на свобода (*3N*), следва, че *x(w)* трябва да удовлетворява условието за нормировка:

$$\int_0^{\omega_D} \xi(\omega) d\omega = 3N, \qquad (5.40.)$$

където w_D е максималната честота, ограничаваща спектъра на нормалните колебания. Като поставим (5.39.) в (5.40.) и интегрираме, получаваме

$$\frac{V\omega_D^3}{2\pi^2 v_0^3} = 3N \text{ или}$$

$$\omega_D = v_0\left(6\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}, \qquad (5.41.)$$

w_D се нарича характеристична дебаевска честота, а температурата, съответстваща на тази честота (от $\mathbf{h}w = kT$)

$$\theta_D = \frac{\mathbf{h}\omega_D}{k}, \qquad (5.42.)$$

характеристична температура на Дебай.

За Al тя е 418 К, за Cu - 339 К, за Ag - 225 К, т.е. близка до стайната температура. Строго взето, за всички вещества температурата на Дебай не е постоянна, а зависи от температурата особено в много ниския температурен интервал (0 - 30 К). Обяснение на това дава теорията на Борн и Карман.

При температурата на Дебай в твърдо тяло се възбужда целият спектър от нормални трептения, включително и трептенията с максимална честота w_D. По-нататъшното повишаване на температурата ($T > q_D$) не може да предизвика появата на нови напречни трептения. Влиянието на температурата в този случай се свежда само до увеличаване на амплитудата на напречните трептения, съответно до нарастване на тяхната средна енергия.

& 5.5. Модел на Дебай за топлинния капацитет

1. Приемайки идеята на Айнщайн за квантовия характер на топлинните колебания и определената от него средна енергия на квантовия осцилатор (5.15.), Дебай доразвива тази идея, като отчита взаимната връзка между частиците. Това води

до различни честоти на топлинните трептения, които удовлетворяват функцията на разпределение (5.39.).

Тогава броят на трептенията *dz* в честотния интервал *dw* ще бъде

$$dz = \xi(\omega)d\omega, \qquad (5.43.)$$

а енергията на решетка, изградена от *N* частици с три степени на свобода за този честотен интервал, съответно

$$dW = < w > \xi(\omega)d\omega. \qquad (5.44.)$$

Тъй като честотата на топлинните колебания се променя от *0* до w_D, енергията на решетката ще се определи от

$$W = \int_0^{\omega_D} \langle w \rangle \xi(\omega) d\omega, \qquad (5.45.)$$

а топлинният капацитет от $C = \frac{dW}{dT}$.

2. Без да се търсят строги количествени пресмятания, може да се направи най-общ качествен анализ на характера на изменение на енергията, а оттам и на молярния топлинен капацитет от температурата за две гранични температурни области:

А) Област на ниски температури, когато $T << q_D$. В този случай се възбуждат нискочестотни трептения, за които $\mathbf{h}w < kT$ $\left(\frac{\mathbf{h}\omega}{kT} < 1\right)$. Тогава експоненциалната функция в (5.15) може да се развие в ред по степените на $\frac{\mathbf{h}\omega}{kT}$:

$$e^{\frac{\mathbf{h}\omega}{kT}} = 1 + \frac{\mathbf{h}\omega}{kT} + \frac{1}{2}\left(\frac{\mathbf{h}\omega}{kT}\right)^2 + \frac{1}{3}\left(\frac{\mathbf{h}\omega}{kT}\right)^3 + \ldots . \qquad (5.46.)$$

Като се ограничим до членовете от втора степен и заместим в (5.15), за средната енергия на едномерния осцилатор получаваме

$$<w> \approx кT . \qquad (5.47.)$$

Следователно при ниски температури средната енергия на всяко температурно трептение расте пропорционално на температурата

$$<w> \sim T . \qquad (5.48.)$$

Това се дължи на факта, че с повишаване на температурата расте амплитудата на трептенето, а оттам и неговата енергия.

Едновременно с това повишаването на температурата в областта на ниските температури води до възбуждане на нови топлинни трептения с по-високи честоти. Като се има предвид, че при температура *T* се възбуждат всички топлинни трептения с честоти $\omega \approx \frac{kT}{\mathbf{h}}$ (включително), тогава съгласно (5.43.) броят на възбудените при тази температура трептения ще бъде

$$z = \int_0^{\frac{kT}{\mathbf{h}}} \xi(\omega) d\omega . \qquad (5.49.)$$

Като се има предвид, че $x(w) \sim w^2$ (5.39), получаваме

$$z \sim \int_0^{\frac{kT}{\mathbf{h}}} \omega^2 d\omega \sim T^3 . \qquad (5.50.)$$

Това означава, че в областта на ниските температури броят на възбудените трептения расте с T^3, т.е.

$$z \sim T^3 . \qquad (5.50^*)$$

Следователно в областта на ниските температури при увеличаване на температурата енергията на кристалната решетка расте по два независими механизъма:

Първо. Расте средната енергия $<w>$ на всяко съществуващо колебание заради увеличаване на неговата амплитуда.

Второ. Расте броят на възбудените трептения в решетката.

Първият механизъм предизвиква нарастване на енергията на решетката пропорционално на T, а вторият - пропорционално на T^3, поради което като цяло енергията на решетката расте пропорционално на T^4:

$$W \sim T^4 . \qquad (5.51.)$$

Тогава съгласно (5.1) молярният топлинен капацитет в нискотемпературната област ще нараства пропорционално на T^3 :

$$C \sim T^3, \qquad (5.52.)$$

което изразява закона на Дебай за този температурен интервал и има много добро съвпадение с експерименталните резултати.

Б) В областта на високите температури при $T > q_D$ са възбудени всички топлинни колебания в решетката и по-нататъшното повишаване на температурата не може да доведе до увеличаване на техния брой. Затова в тази температурна област изменението на енергията на кристалната решетка с нарастване на температурата става само за сметка на повишаване амплитудата на трептене. Тъй като в този случай $<w> \sim T$, то и енергията на кристала като цяло ще расте пропорционално на температурата:

$$W \sim T , \qquad (5.53.)$$

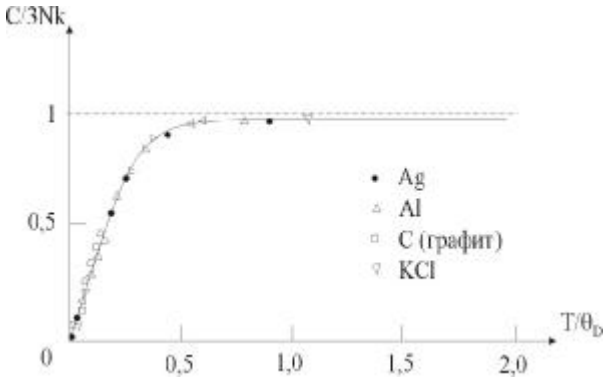
а топлинният капацитет, съгласно (5.1) няма да зависи от температурата, т.е. ще бъде изпълнен законът на Дюлонг и Пти (5.8.).

Разбира се, тази качествена картина за изменение на топлинния капацитет с изменение на температурата може да се подкрепи с по-точни количествени пресмятания. (Приложение 2).

3. По-нататъшното развитие на теорията за молярния топлинен капацитет правят Борн и Карман. Въпреки, че в нея се отчита точният спектър на трептенията в пространствена кристална решетка, крайните резултати не се различават съществено от резултатите в теорията на Дебай. Причината е, че топлинният капацитет е една интегрална величина, малко чувствителна от промени във вида на спектъра на трептенията на кристалната решетка. Предимство на теорията на Борн и Карман по-скоро е това, че тя обяснява зависимостта на температурата на Дебай от температурата. Това, че моделът на Дебай е достатъчно прецизен, показват резултатите от фиг. 5.9. С плътната линия е показана теоретичната зависимост на молярния топлинен капацитет от температурата, а с “точки” - експерименталните данни за сребро, алуминий, графит и калиев хлорид. Доброто съвпадение на теорията с експеримента е не само качествено, но и количествено. Познаването на температурната зависимост на енергията на кристалната решетка (5.45.), респективно (П2.7 от Приложение 2), позволява лесно да се намери зависимостта (поне качествената) на концентрацията на фононния газ от температурата, т.е. броят на фононите, възбудени в единица обем от кристала.

В областта на ниските температури, където енергията на решетката W е пропорционална на T^4, а енергията на фонона $\mathbf{h}w \gg \kappa T$, т.е. пропорционална на T, концентрацията на фононния газ ще бъде пропорционална на T^3:

$$n_ф \sim T^3 . \qquad (5.54.)$$



Фиг. 5.9.
Сравнение на температурната зависимост на топлинния капацитет от модела на Дебай с експериментални резултати.

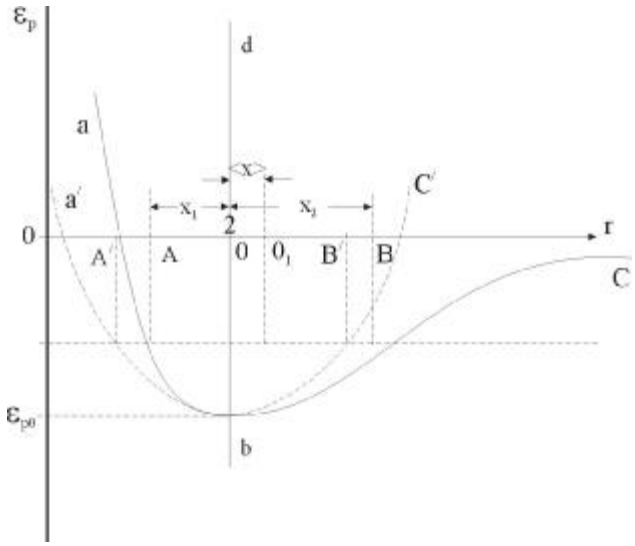
В областта на високите температури, където $W \sim T$, а енергията на фононите достига максималната си стойност (определена от температурата на Дебай), $\mathbf{h}w_D \gg \kappa q_D$ и не зависи от температурата, концентрацията на фононния газ е пропорционална на T:

$$n_ф \sim T . \qquad (5.55.)$$

& 5.6. Топлинно разширение на твърдите тела

1. При разглеждане на еластичните свойства на твърдите тела (&4.2.) въведохме т.нар. хармонично приближение. От него непосредствено следва законът на Хук, който описва еластичните деформации на материалите. Същото приближение използвахме и при изучаване на топлинните трептения на кристалната решетка. Създадената на тази база теория за топлинния капацитет се съгласува добре с опитните резултати.

Оказва се обаче, че от гледна точка на хармоничното приближение топлинното разширение на твърдите тела не може да се обясни.



Фиг. 5.10
Зависимост на потенциалната енергия e_P от разстоянието между двете частици.

Отново разглеждаме <u>двуатомен модел</u> на кристална решетка и потенциалната крива на две взаимодействащи си частици (фиг. 5.10.)

При температура *0 K* частиците се намират на разстояние r_0 , съответстващо на минималната потенциална енергия e_{P0} (r_0). Това разстояние определя и геометричните размери на тялото при *0 K*.

С повишаване на температурата до определена стойност, съответстваща на общата механична енергия на системата $w = e_k + e_P$, частицата *2* започва да трепти около равновесното си положение т. *O*. При преминаване на частичката *2* през т.*O* тя има минимална потенциална енергия и съответно максимална кинетична енергия.

Когато частичката *2* се отклонява наляво от т.*O*, започват да действат сили на отблъскване и тя може да се приближи към частичката *1* максимум до т.*A*. Тогава потенциалната енергия e_P (r_A) е равна на w, кинетичната енергия е нула и частицата спира за момент. Отклонението на частицата *2* наляво от равновесното ѝ положение е

x_1. Под действие на силите на отблъскване частицата *2* започва да се връща към равновесното си положение.

Когато частицата *2* се отклонява надясно от т.*O*, действат сили на привличане. В т.*B* потенциалната енергия $e_P\ (r_B)$ е равна на *w*, кинетичната енергия отново е нула и частицата спира за момент. Отклонението на частицата надясно от равновесното й положение е x_2. Под действие на силите на привличане частицата *2* започва да се връща към равновесното си положение и т.н.

Ако движението на частицата *2* се разглежда от позиция на хармонично приближение, потенциалната енергия на частицата ще се изменя по закона (4.4.):

$$\varepsilon_p(x) = \frac{1}{2}\beta x^2.$$

Изменението на потенциалната енергия при трептенето на частицата ще се описва с пунктираната линия $a'bc'$ (фиг. 5.9). Тази парабола е симетрична спрямо правата *bd*. Отместванията OA' и OB' винаги ще са еднакви по големина и средата на отклонението $A'B'$ ще съвпада с равновесното положение т.*O*. При такова положение нагряването на тялото не би предизвикало изменение на неговите геометрични размери. С увеличаване на температурата ще нараства само амплитудата на трептене на частиците, без да се изменя средното разстояние между тях.

В действителност потенциалната крива *abc* не е симетрична спрямо *bd*. Това означава, че трептенията на частиците в твърдите тела не са хармонични. За да се отчете несиметричността на потенциалната крива, е необходимо в (4.4) да се въведе допълнителен член. Това означава от (4.1) да се прибави изпуснатият при хармоничното приближение член, съдържащ третата производна на e_P. Ако за удобство означим с $g = -\left(\frac{\partial^3 \varepsilon_p}{\partial r_3}\right)_{r=r_o}$, (5.56.)

тогава допълнителният член, отчитащ нехармоничността, ще бъде $-\frac{g}{3}x^3$; (*g* - коефициент на пропорционалност, аналогичен на *b*, и се нарича коефициент на анхармоничност). Знакът "минус" означава, че при отклонение на частицата *2* вдясно от т.*O* $(x > 0)$, допълнителният член $\left(\frac{g}{3}x^3\right)$ се изважда от $\frac{\beta x^2}{2}$, тъй като участъкът *bc* се намира по-ниско от bc'. При отклонение вляво $(x < 0)$ членът $\frac{g}{3}x^3$ се прибавя към $\frac{\beta x^2}{2}$, тъй като участъкът *ab* е по-стръмен от $a'b$.

При тази корекция равенството (4.4) ще има вида

$$\varepsilon_p(x) = \frac{1}{2}\beta x^2 - \frac{1}{3}g x^3, \qquad (5.57.)$$

а силата, действаща на частиците (съгласно 3.22), ще бъде

$$f(x) = -\beta x + g x^2. \qquad (5.58.)$$

Несиметричният характер на потенциалната крива води до това, че $x_1 < x_2$. Тогава истинското средно положение на частицата *2* (т.O_1) не съвпада с първоначалното равновесно положение - (т.*O*), и е отместено надясно. Това съответства на увеличаване на средното разстояние между частиците с <x>, което пък означава, че при нагряване тялото се разширява.

Както се вижда от разглеждания модел, причината за изменение на размерите на тялото при промяна на температурата е асиметричният характер на потенциалната крива.

2. При твърдите тела топлинното разширение представлява изменение на размерите на телата при тяхното нагряване.

Топлинното разширение на изотропни тела количествено се характеризира с коефициента на обемно разширение a . Той е равен на изменението на единица обем от тялото при промяна на температурата му с един градус при постоянно налягане, т.е.

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P . \qquad (5.59.)$$

За повечето вещества $a > 0$, но съществуват и изключения: бисмут, чугун, водата в интервала $0 \div 4\,^oC$.

За характеризиране на топлинното разширение на изотропни тела, заедно с коефициента на обемно разширение се въвежда и коефициент на линейно топлинно разширение:

$$\alpha_l = \frac{1}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_P . \qquad (5.60.)$$

В общия случай a е тензорна величина, но може да се приведе към главните кристалографски оси и тогава

$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3$.

За изотропни тела с кубична кристална решетка

$\alpha = 3\alpha_l$. (5.61.)

3. За предположения, аналогични на тези при разглеждане модела на Дебай за топлинния капацитет, по пътя на чисто термодинамични пресмятания английският физик Грюнайзен за първи път е намерил връзка между молярния топлинен капацитет и коефициента на топлинно разширение за металите. Намерената зависимост се нарича формула на Грюнайзен и има вида

$$\alpha = \frac{\gamma\chi}{3V}C , \qquad (5.62.)$$

където c е коефициент на свиваемост, V - атомният обем, а g - константа на Грюнайзен, имаща стойности от 1,5 до 2,5 за различните метали.

Подобна зависимост лесно може да се намери и на базата на използвания двуатомен модел за обясняване на линейното разширение.

От (5.58) следва, че средната стойност на силата, възникваща при отклонение на частицата 2 от равновесното ѝ положение, ще бъде

$$< f > = -\beta < x > + g < x^2 > . \qquad (5.63.)$$

При свободни трептения е очевидно, че средната стойност на силата ще бъде нула и от последното равенство получаваме

$$< x >= \frac{g}{\beta} < x^2 > . \qquad (5.64.)$$

С точност до величина от втори порядък (за отклонението x) според (4.4.) средната потенциална енергия на трептящата частица е

$$< \varepsilon_P >= \frac{\beta}{2} < x^2 >, \qquad (5.65.)$$

откъдето

$$< x^2 >= \frac{2 < \varepsilon_P >}{\beta} \ . \qquad (5.66.)$$

Като заместим последното равенство в (5.64), получаваме

$$< x >= \frac{2g}{\beta^2} < \varepsilon_P > . \qquad (5.67.)$$

Едновременно с потенциалната си енергия трептящата частица притежава и кинетична енергия. Доказва се, че за хармоничен осцилатор средните стойности на тези две енергии са равни $<e_P> = <e_k>$. От това следва, че пълната механична енергия на частицата може да се изрази с потенциалната енергия или че

$$< \varepsilon_P >= \frac{1}{2} w \ . \qquad (5.68.)$$

Като заместим в (5.67), получаваме

$$< x >= \frac{g}{\beta^2} w \ . \qquad (5.69.)$$

Аналогично на (5.60.), коефициентът на линейно топлинно разширение за разглеждания случай е

$$\alpha_l = \frac{1}{r_0} \frac{d < x >}{dT} \ . \qquad (5.70.)$$

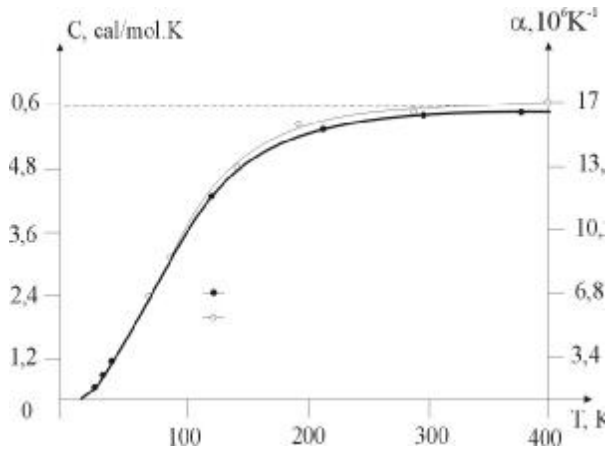
Като имаме предвид (5.69.),

$$\alpha_l = \frac{g}{\beta^2 r_0} \frac{dw}{dT}$$

или $\alpha_l = \Gamma_l . C_0$, (5.71.)

където $\Gamma_l = \frac{g}{\beta^2 r_0}$, а C_0 е топлинният капацитет, отнесен за една частица.

От формулата на Грюнайзен (5.62.) и от изведената зависимост (5.71.) следва, че коефициентът на топлинно линейно разширение е пропорционален на молярния топлинен капацитет и следва същата температурна зависимост.



Фиг. 5.11
Експериментални зависимости на молярния топлинен капацитет и на коефициента на линейно топлинно разширение от температурата.

На фиг. 5.11. са показани експерименталните зависимости на молярния топлинен капацитет и на коефициента на линейно топлинно разширение от температурата за мед. Резултатът потвърждава намерената зависимост (5.71.) и формулата на Грюнайзен (5.62.).

За високи температури *($T > q_D$)* енергията на линейния осцилатор с една степен на свобода е $w = kT$, а топлинният капацитет, отнесен към една частицаq ще бъде $C_0 = k$.

Тогава от (5.71) следва, че

$$\alpha_l = \frac{gk}{\beta^2 r_0} = \text{const} \ , \qquad (5.72.)$$

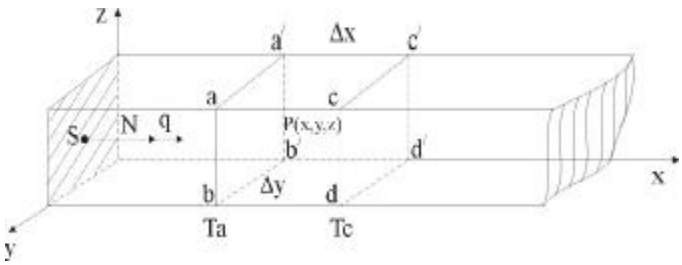
т.е. α_l практически не зависи от температурата (фиг. 5.10).

В областта на ниските температури *(T < q_D)* коефициентът на линейно топлинно разширение се променя с температурата, подобно на молярния топлинен капацитет: намалява с понижаване на температурата и клони към нула с приближаване на абсолютната нула (фиг. 5.10).

&5.7. Топлопроводност на твърдите тела

1. Процесът на пренасяне на топлина от по-нагрятата към по-студената част на дадено тяло се нарича топлопроводност. За феноменологичното описване на процеса разглеждаме полубезкрайна еднородна пръчка със сечение *S* (фиг. 5.12.). Предполагаме, че липсва топлообмен с външната среда и топлината от по-нагрятото сечение *aa′bb′* се предава на по-студеното *cc′dd′* само чрез материала на пръчката.

Опитът показва, че за достатъчно малкия интервал от време *Dt* (толкова малък, че разликата от температурите T_a и T_c да е пренебрежимо малка) количеството топлина *DQ*, което се предава от едното сечение на другото, е пропорционално на *Dt*, на температурната разлика $DT = -(T_c - T_a)$, на големината на сечението *S* и обратно-пропорционално на разстоянието между сеченията *Dx*:



Фиг. 5.12
Към извеждане на уравнението на топлопроводността.

$$\Delta Q = -\chi S \frac{\Delta T}{\Delta x}.\Delta t\,.$$

В граничния случай, когато *Dt ® 0* и *Dx ® 0*,

$$\frac{dQ}{dt} = -\chi S \frac{\partial T'}{\partial x}. \qquad (5.73.)$$

Коефициентът на пропорционалност *c* се нарича коефициент на топлопроводност. Той зависи от материала, температурата и налягането. В Si се измерва в $J.s^{-1}.m^{-1}.K^{-1}$.

Ако въведем физичната величина плътност на топлинния поток

$$j^Q = \frac{1}{s}\frac{dQ}{dt}\,, \qquad (5.74.)$$

тогава (5.73.) може да се запише

$$j_x^Q = -\chi \frac{\partial T}{\partial x}\,, \qquad (5.75.)$$

където j_{Qx} е плътността на потока в т. *P (x, y, z)* по направление на ос *x*.

В тримерния случай очевидно

$$\vec{j}^Q = -\chi\left(\frac{\partial T}{\partial \vec{r}}\right) = -\chi \mathrm{grad}T\,. \qquad (5.76.)$$

В най-общия случай в кристалите векторът $\vec{j}^Q$ не е успореден на градиента на температурата и уравнението (5.76.) следва да се замени с

$$j_i^Q = -\chi_{ij}\left(\frac{\partial T}{\partial x_j}\right), \qquad (5.77.)$$

т.е. всяка компонента на $\mathbf{j}^{Q}$ зависи от трите компоненти на градиента, а не само от едната, както е при изотропната среда. В този случай коефициентът на топлопроводност c_{ij} е тензор от втори ранг.

Уравненията (5.76.) и (5.77.) представляват феноменологичния закон за топлопроводността за изотропни и анизотропни среди и се наричат още уравнения на Фурие за топлопроводността.

Ако тези две уравнения се решат спрямо температурния градиент:

$$\frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} = -\omega \mathbf{j}^{Q}, \qquad (5.76^{*})$$

$$\frac{\partial T}{\partial x_j} = -\omega_{ij} j_i^{Q}, \qquad (5.77^{*})$$

величината $\omega = \frac{1}{\chi}$ се нарича коефициент на топлинно съпротивление, а ω_{ij} - тензор на коефициента на топлинно съпротивление.

Видът на уравненията (5.76.) и (5.77.) съдържа в себе си предположението, че пренасянето на топлинната енергия през веществото е случаен процес. Не е възможно да смятаме, че топлинната енергия просто постъпва в единия край на пръчката и, предвижвайки се по дължината ѝ, стига до другия край. Енергията "дифундира" през образеца, изпитвайки многократни "удари". Ако енергията се разпространяваше безпрепятствено, без отклонения (без "удари"), то топлинният поток не би трябвало да зависи от температурния градиент, а само от температурната разлика DT в краищата на образеца, независимо и от неговата дължина.

Следователно по своята физическа природа топлопроводността е случаен процес, подобен на останалите процеси на пренасяне. Това обяснява и появата на градиента в израза за плътността на топлинния поток. На тази база, използвайки известния от молекулно-кинетичната теория на газовете израз за коефициента на топлопроводност

$$\chi = \frac{1}{3} C_V . v . \lambda \ , \qquad (5.78.)$$

където C_V е топлинният капацитет за единица обем, v - средната скорост на частиците, а l - средният им свободен пробег. Дебай описва физическата същност на коефициента на топлопроводност, свързвайки го с топлинните трептения в кристалната решетка.

2. Наличието на топлинно съпротивление при разпространение на топлинния поток в твърдите тела определено се дължи на нехармоничния характер на колебанията на кристалната решетка. Ако частичките извършваха строго хармонични трептения, в кристала ще се разпространяват невзаимодействащи помежду си еластични вълни. Липсата на взаимодействие означава, че вълните се разпространяват без да се разсейват, т.е. без никакво съпротивление, подобно на разпространението на светлината във вакуум.

Ако в такъв кристал би могло да се създаде температурна разлика, то атомите от по-горещия край, трептейки с по-голяма амплитуда, ще предават своята енергия на съседните атоми. Фронтът на топлинната вълна ще се разпространява със скоростта на звука. Тъй като вълната не среща никакво съпротивление и при най-малките температурни разлики, топлинният поток ще достига максимални стойности, а топлопроводността би била безкрайно голяма.

В реалните кристали при не особено ниски температури трептенията на атомите имат нехармоничен характер. Това означава, че в израза за потенциалната енергия на трептящите частици трябва да се отчита и второто събираемо (5.57.). Наличието на анхармоничност означава, че нормалните колебания на решетката губят независимия си характер. При среща еластичните вълни си взаимодействат, обменят енергия и променят посоката на своето разпространение (разсейват се една друга). Благодарение на тези процеси на взаимодействие става предаване на енергия от трептене с една честота на трептене с друга честота и в кристала се установява топлинно равновесие.

3. Оказва се удобно процесите на разсейване на нормалните трептения, а оттам и на топлопроводността в твърдите тела, да се описват с помощта на фононите. В & 5.2. въведохме понятието фонон като квант на полето на трептенията на кристалната решетка. Фононите са най-отдавна известните квазичасти, или както още се казва елементарни възбуждания в кристалната решетка. Освен с енергията си $(\mathbf{h}w)$, както всяка квантова квазичастица, фононът се характеризира и с определен квазиимпулс $\left(\vec{\mathrm{p}} = \mathbf{h}\vec{\mathrm{k}}\right)$.

Термично възбуденият кристал може да се разглежда като съд, запълнен с фонони. В хармонично приближение, когато трептенията на решетката са независими, поведението на фононите е подобно на поведението на идеалния газ. Те се движат независимо и вътрешната енергия на фононния газ е функция само от температурата. Разликата от обикновения газ се състои в това, че общият брой на частиците във фононния газ не е константа. При повишаване на температурата, когато кристалът получава топлинна енергия, известен брой фонони се унищожават. На раждането или унищожаването на един фонон $(\mathbf{h}w)$ съответства преход на дадено нормално трептене на кристалната решетка към съседно по-високо или по-ниско енергетично ниво.

При описване трептенето на кристалната решетка с фонони се проявява една обща черта, характерна за метода на квазичастиците: слабо възбудените състояния на система от силно взаимодействащи частици се описва от друга система от невзаимодействащи или слабо взаимодействащи квазичастици. В нашия случай системата от силно взаимодействащи частици са частиците, изграждащи кристалната решетка. Системата от слабо взаимодействащи квазичастици, чрез които се описват възбудените състояния на първата система, е фононният газ.

Фононите са пример на квазичастици, съответстващи на така наречените колективни елементарни възбуждания в кристалната решетка. Такива елементарни възбуждания могат да съществуват само в система от силно взаимодействащи частици. Ако взаимодействието между частиците в кристалната решетка изчезне, ще изчезнат нейните трептения, а следователно и фононите. При всички колективни елементарни възбуждания, както при фононите, частиците от системата извършват колективно движение, възникнало вследствие на взаимодействието помежду им.

Фононният газ може да се разглежда като идеален само когато броят на фононите е малък и те не взаимодействат помежду си. Ако обаче концентрацията на фононите стане голяма, взаимодействието помежду им не може да се пренебрегне. Това взаимодействие преди всичко се определя от анхармоничността на колебанията в кристалната решетка и води до делене на фононите на два или повече и на образуване на един фонон от два. Прието е тези процеси на взаимодействие да се наричат фонон-фононно разсейване. Освен помежду си фононите взаимодействат с

електроните и дефектите в кристалната решетка. Тези взаимодействия обуславят редица явления и свойства във физиката на твърдото тяло.

За да се отчетат взаимодействията, в които влизат фононите, фононният газ в кристалната решетка вече не може да се разглежда като идеален. На фонона се приписват определено време на живот t и определен среден свободен пробег L.

Ако с v означим скоростта на фононите (на звука) в кристала, $L = v \cdot t$.

Когато времето на живот t е достатъчно голямо, фононите могат да се разглеждат като елементарни възбуждания или квазичастици с напълно определена енергия. С намаляване на t обаче неопределеността в енергията на фононите нараства. Съгласно принципа на Хайзенберг неопределеността в енергията Δw и времето на живот на една квантовомеханична частица са свързани със съотношението

$$\Delta w \cdot \tau \geq \mathbf{h}. \qquad (5.79.)$$

Когато Δw стане равна на енергията $\mathbf{h}w$ на самия фонон, очевидно самото понятие фонон като елементарно възбуждане или квазичастица губи смисъл. От (5.79.) (при $\Delta w << \mathbf{h}w$) се получава условието

$$w\tau > 1,$$

при което фононите могат да се смятат за достатъчно добре определени. Това условие е спазено практически в целия спектър на собствените честоти на трептене в кристалите чак до температурата им на топене.

4. Средното време на живот и средният свободен пробег на фононите в твърдите тела се обуславя от различните механизми на разсейване на фононите.

Аморфните и стъклообразните твърди тела могат да се разглеждат като съставни от хаотично разположени области на подреждане от близък порядък. В този случай средният свободен пробег на фононите се определя от размера на областите с близко подреждане. Поради това при тях средният свободен пробег L на фононите до твърде ниски температури не зависи от температурата.

Една от причините за разсейване на фононите в реалните кристали са примесите и дефектите в кристалната решетка. С това се обяснява силното намаляване на L при увеличаване на концентрацията на дефектите и примесите в кристалната решетка.

При достатъчно ниски температури, когато плътността на фононния газ намалява, започва да играе роля и процесът на разсейване на фононите от стените на кристала. В този случай L зависи от геометричните размери на кристала.

В кристали, в които съществуват свободни електрони и дупки, е възможно разсейване на фононите от свободните носители на заряд (фонон-електронно взаимодействие). Тези процеси са от значение за електропроводимостта на металите, полупроводниците и други свързани с тях явления. Освен това всички други видове елементарни възбуждания и свързаните с тях квазичастици в кристалите, като екситони, магнони и др., също могат да взаимодействат с фононите и да ги разсейват.

Очевидно, в реалните кристали с не особено голяма концентрация на дефекти и примеси средното време на живот и средният свободен пробег на фононите основно се определят от взаимодействието между фононите, т.е. от фонон-фононното разсейване. Ако трептенията на кристалната решетка бяха напълно хармонични, такова разсейване не би трябвало да съществува. Анхармоничността на трептенията на кристалната решетка създава възможности за разсейване на вълни от вълни или на фонони от фонони. В този случай определянето на средния свободен пробег на фононите може да стане по начин, аналогичен на този при реалните газове. Ако си

представим фонона като сферичка с радиус $r_ф$ и ефективно сечение $s_{ef} = p.r_ф^2$, фонон-фононното разсейване ще настъпва само в случаите, когато фононите се приближават дотолкова, че ефективните им сечения започнат да се препокриват. Тогава средният свободен пробег на фононите (средното разстояние, което фононите изминават между два последователни акта на разсейване) ще бъде

$$\Lambda = \frac{1}{n_ф s_{ef}}, \qquad (5.80.)$$

където $n_ф$ е концентрацията на фононите. Тъй като фонон-фононното разсейване се дължи на анхармоничността на топлинните колебания, количествена мярка за която е коефициентът на анхармоничност g (5.56), то естествено е да предполагаме, че радиусът на ефективното сечение е пропорционален на g, а $s_{ef} \sim g^2$. Тогава от (5.80) получаваме, че

$$\Lambda \sim \frac{1}{n_ф g^2} . \qquad (5.81.)$$

5. Ако използваме аналогията между реалния и фононния газ и във формулата за коефициента на топлопроводност на газовете (5.78) за C_V поставим топлинния капацитет за единица обем от кристала (на фононния газ), за v - скоростта на звука (на фононите), а за l - средния свободен пробег на фононите L, тогава за коефициента на топлопроводност на кристалната решетка получаваме

$$\chi_p = \frac{1}{3}.C_V.v.\Lambda . \qquad (5.82.)$$

Имайки предвид (5.81.),

$$\chi_p \sim \frac{v.C_V}{n_ф.g^2} . \qquad (5.83)$$

<u>В областта на високите температури</u> $(T > q_D)$ съгласно (5.55.) $n_ф \sim T$ получаваме, че

$$\chi_p \sim \frac{v.C_V}{T.g^2} . \qquad (5.84.)$$

Тъй като в тази област C_V практически не зависи от температурата (закона на Дюлонг и Пти), то коефициентът на топлопроводност на решетката трябва да бъде обратнопропорционален на абсолютната температура , което добре се потвърждава от опита.

Според (5.84.) коефициента на топлопроводност на решетката зависи още от коефициента на анхармоничност и скоростта на звука, които пък съществено зависят от силата на връзка между градивните частици. С намаляване на тази сила v намалява, а x расте, тъй като (при една и съща температура) по-малката сила на връзка води до по-голяма амплитуда на трептене на частиците, а това пък – до по-силна проява на анхармоничния характер на трептенето. Тогава съгласно (5.84.) намаляването на силата на връзка трябва да води и до намаляване на c_P, което се потвърждава от опитните резултати. Например коефициентът на топлопроводност на решетката за диаманта, силиция и германия е съответно 550, 137 и 54 W/K.m. По-детайлният анализ показва, че c_P силно зависи и от масата на трептящите частици. С нарастването на масата c_P намалява.

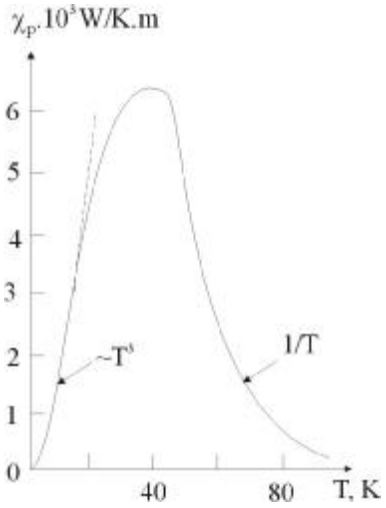
В областта на ниските температури $(T < q_D)$ с понижаване на температурата концентрацията на фононите рязко намалява. Това води до нарастване на средния

свободен пробег на фононите и при $T \pounds q_D /20$ той достига стойности, сравними с размерите на кристала.

Тъй като стените на кристала лошо отразяват фононите, по-нататъшното понижаване на температурата не води до увеличаване на L и последният (L) се определя само от размерите на кристала $(L = L)$. Тогава съгласно (5.82.) температурната зависимост на c_P в този температурен интервал ще се определя единствено от зависимостта на C_V от температурата. И тъй като в нискотемпературната област $C_V \sim T^3$ (5.52.), то и

$$\chi_P \sim T^3 \qquad (5.85.)$$

Този резултат също добре се потвърждава от опита. На фиг. 5.13. е показана температурната зависимост на коефициента на топлопроводност на изкуствения корунд.



Фиг. 5.13.
Зависимост на решетъчния коефициент на топлопроводност от температурата за кристала изкуствен корунд.

В областта на ниските температури c_P е пропорционален на T^3. С увеличаване на температурата расте концентрцията на фононите n_ϕ, което само по себе си води до увеличаване на c_P. Повишаването на n_ϕ обаче е свързано и с увеличаване на фонон-фононното разсейване и намаляване на L, което съгласно (5.82.) води до намаляване на c_P. При малки стойности на n_ϕ преобладаващо значение има първият фактор и c_P расте с нарастването на T. От определена стойност на n_ϕ обаче основно значение придобива вторият фактор, c_P преминава през максимум и започва да намалява с нарастване на T. В областта на високите температури това изменение е обратнопропорционално на температурата.

Аналогична зависимост се наблюдава при аморфните материали. При тях средният свободен пробег на фононите не зависи от температурата, а само от размера на областите с близко подреждане. Тогава съгласно (5.82.) температурната зависимост на c_P следва тази на C_V. В областта на ниските температури тя е пропорционална на T^3, а в областта на високите - не зависи от температурата.

Влиянието на концентрацията на дефекти в кристалната решетка и на геометричните размери на кристалите върху коефициента на топлопроводност на решетката се разглежда в някои от използваните литературни източници.

6. За разлика от диелектриците в металите пренасянето на топлина се осъществява не само от фононите, но и от свободните електрони. Поради това в общия случай коефициентът на топлопроводност на металите е сума от топлопроводността, осъществявана от фононите - c_P, и топлопроводността, осъществявана от свободните електрони (електронния газ) - c_e, или

$$\chi = \chi_P + \chi_e . \qquad (5.86.)$$

Топлопроводността на електронния газ се определя по аналогия от зависимостта (5.78.) за реалните газове. Само че сега C_V се заменя с топлинния

капацитет на електронния газ C_e, v със скоростта на електроните v_e, а l - със средния свободен пробег на електроните l_e, т.е.

$$\chi_e = \frac{1}{3} C_e v_e \lambda_e . \qquad (5.87.)$$

Без да правим по-подробни пресмятания за C_e и v_e, тъй като за това са необходими и допълнителни познания от квантовата статистика, ще отбележим, че се доказва, че

$$\chi_e \sim \lambda_e T \qquad (5.88.)$$

и ще дадем само качествена представа за температурната зависимост на топлопроводността при чистите метали.

В областта на високите температури l_e зависи от електрон-фононното разсейване и при еднакви други условия е обратнопропорционален на концентрацията на фононите - $\lambda_e \sim \frac{1}{n_\phi}$. В този температурен интервал съгласно (5.55.) $n_\phi \sim T$, тогава от (5.88.) следва, че

$$\chi_e = \text{const} . \qquad (5.89.)$$

В областта на ниските температури съгласно (5.54) $n_\phi \sim T^3$, поради което

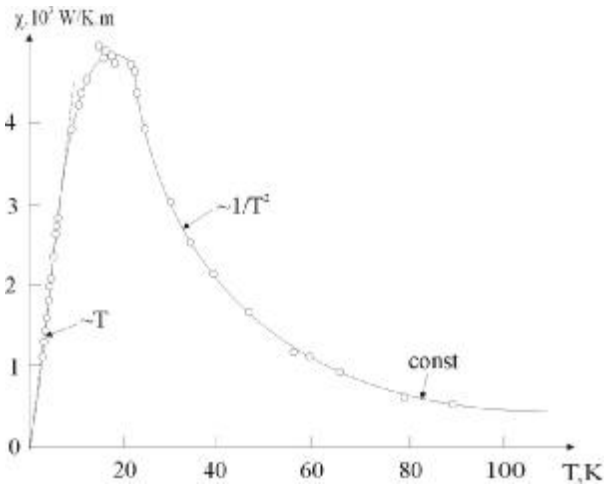
$$\lambda_e \sim \frac{1}{T^3}$$

и от (5.88.):

$$\chi_e \sim \frac{1}{T^2} . \qquad (5.90.)$$

При температури, близки до абсолютната нула, концентрацията на фононите е изключително малка и разсейването на електроните основно се извършва от примесните атоми и $\lambda_e \sim \frac{1}{N_d}$, където N_d е концентрацията на примесите. Тогава от (5.88.) следва, че

$$\chi_e \sim T . \qquad (5.91.)$$



Фиг. 5.14.
Зависимост на коефициента на топлопроводност от температурата за чиста мед.

При по-прецизно пресмятане може да се докаже, че за чистите метали $\frac{\chi_p}{\chi_\phi} \approx 5.10^{-2}$. Следователно топлопроводността на чистите метали почти напълно се определя от топлопроводността на техния електронен газ, а делът на решетъчната топлопроводност е само няколко процента. Това се потвърждава и от експерименталните резултати. На фиг. 5.14. е показана температурната зависимост на коефициента на топлопроводност за чиста мед. Вижда се, че експериментално снетата зависимост следва характера на равенствата (5.91.), (5.90.) и (5.89.). Тази зависимост може рязко да се промени при преход към метални сплави, където преобладаващ е механизмът на разсейване на електроните от примесните атоми. Дължината на средния свободен

пробег на електроните l_e се определя от тези разсейвания. Той е обратнопропорционален на концентрацията на примесите $(l_e \sim 1/N_d)$ и при големи стойности на N_d може да стане сравним със средния свободен пробег на фононите $(L \gg l_e)$. В този случай приносът на електронния и фононния газ за определяне на топлопроводността е от един и същ порядък $(c_e \gg c_P)$. Този резултат също се потвърждава от експерименталните измервания на топлопроводността за чисти метали и сплави.

&5.8. Топене. Молекулно-кинетичен модел

1. В реалните кристали точковите дефекти са ваканции или внедрени в междувъзлията атоми, които извършват непрекъснато движение. С повишаване на температурата, съгласно (2.6.), броят на ваканциите расте, но дори при температури, близки до температурата на топене, тяхното количество не превишава 1% от всичките атоми на веществото. Това означава, че при температурата на топене "рехавостта" на кристалната структура, предизвикана от "вътрешните изпарения", е незначителна.

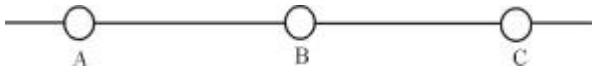
Ако можеше температурата на твърдите тела да се повишава над температурата на топене, без да се нарушава кристалната структура, тогава "рехавостта" би могла да се увеличи дотолкова, че броят на теоретично пресметнатите ваканции да стане съизмерен с броя на атомите. Тогава както понятието "ваканция", така и понятието "кристална решетка" ще изгубят своя физически смисъл (ваканцията е "ваканция", когато е изолирана, т.е. когато отвсякъде е обградена с атоми). В действителност нарастването на броя на ваканциите с нарастване на температурата спира още когато степента на "рехавост" на кристала е достатъчно малка (по-малка от 1%), тъй като кристалът се топи.

Следователно не е възможно механизмът на топене да се търси в температурното нарастване на броя на ваканциите, водещо до разрушаване на кристалната структура. При температурата на топене обемът на твърдите тела се увеличава с около 3%. На пръв поглед това нарастване е незначително, тъй като средното разстояние между отделните атоми нараства едва с около 1%.

Нарастването на обема може да се разглежда или като равномерно увеличаване на всички междуатомни разстояния, или като увеличаване на броя на ваканциите, т.е. на празните места ("дупките") в кристала. Ако този допълнителен обем бъде разпределен под формата на "ваканции", техният брой ще се окаже достатъчно голям, толкова голям, че понятието "ваканция" губи истинския си смисъл, а оттам и представата за кристална решетка, изградена от правилно подредени атоми.

Това означава, че механизмът на топене трябва да се свързва с нарастването на обема на тялото при нагряване до температурата на топене. Тогава разстоянието между някои атоми се увеличава дотолкова, че кристалната решетка губи своята устойчивост.

2. За изясняване на въпроса за устойчивостта на кристалната решетка в зависимост от междуатомното разстояние разглеждаме опростен триатомен модел на твърдото тяло. Трите атома *A, B* и *C* са разположени на една права. Предполагаме, че двата крайни атома *A* и *C* са неподвижни, а средният - *B* може свободно да се премества по съединяващата ги права (фиг. 5.15.).

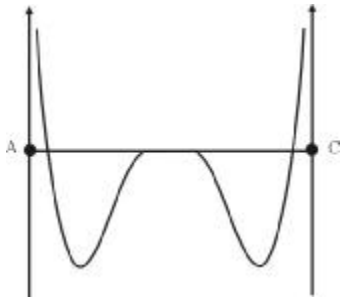


Фиг. 5.15.
Триатомен модел. Разположение на атомите.

При ниски температури (по-ниски от температурата на топене) равновесното положение на атома *B* се намира в средата на отсечката *AC*, т.е. изпълнено е условието *AB = AC*. Това равенство в действителност е и същността на подредеността на атомите, характерна за кристалните структури.

Въпросът е дали при всички условия централното положение на средния атом е устойчиво и съответства ли то на минимална потенциална енергия на атома?

Нека атомът *C* е отдалечен от *A* на достатъчно голямо разстояние $AC >> 2\,r_0$ (r_0 е параметърът на решетката). Тогава в централната област между атомите *A* и *C* практически ще липсват сили на привличане за *B*. Потенциалната енергия на атома *B* в зависимост от положението му по правата *AC* може да се представи с примерната потенциална крива на фиг. 5.16.

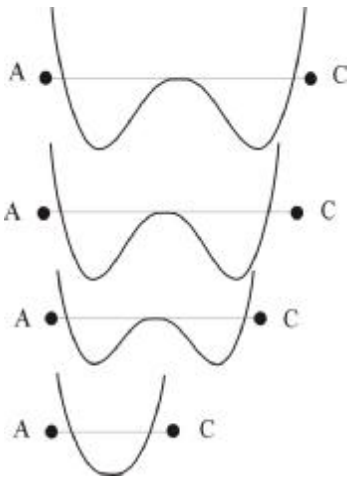


Фиг. 5.16.
Триатомен модел.
Примерна потенциална крива.

Ако в централната зона (където $e_P = 0$) поставим атома *B*, той няма да изпитва сили на привличане нито от *A*, нито от *C* и може свободно да се премества по направление на *AC*. Но когато се приближи (достатъчно) до *A* или *C*, започват да се проявяват сили на привличане и той ще заеме равновесно положение, съответстващо на минимумите на потенциална енергия.

Явно, в този случай централното положение на *B* по отношение на своите съседи не е енергетически устойчиво. Устойчивото равновесно положение на атома *B* отговаря на две несиметрично разположени по отношение на *AC* положения, за които не е изпълнено условието *AB = BC*.

Очевидно, правилното симетрично подреждане на атомите по отношение на своите съседи не е универсално свойство. То (симетричното подреждане) явно се дължи на ограничените разстояния между съседните атоми, т.е. на ограничените размери на всяко тяло.



Фиг. 5.17
Триатомен модел.
Изменение на потенциалната крива на атома B с изменение на разстоянието AC.

Ако започнем да приближаваме атома *C* към *A*, намалявайки размерите на разглеждания модел, бихме могли принципно да проследим изменението на потенциалната крива на атома *B* (фиг. 5.17.).

Плоският максимум постоянно се стеснява и накрая изчезва, а двата минимума се сливат в един. До момента, в който максимумът на потенциалната крива не изчезне, централното положение на атома *B* е енергетически неизгодно. Симетричното положение на атома *B* по отношение на неговите съседи,

отговарящо за подобие на кристална решетка, се оказва енергетично устойчиво само в случай, когато разстоянието между крайните атоми е достатъчно малко.

Може да се докаже, че сумирането на двете потенциални криви (обърнати една към друга) дава потенциална крива с един минимум дотогава, докато разстоянието между крайните атоми *(A* и *C)* е по-малко от $2R_{KP}$ (R_{KP} е разстоянието между атомите, съответстващо на максималната якост на разрушаване). При по-големи разстояния положението на атома *B* в средата на правата *AC* е енергетически неустойчиво и той ще се стреми да се премести наляво или надясно - по-близко до един от своите съседи.

До същите изводи се достига, ако се разглежда тримерно твърдо тяло, атомите на което постепенно се раздалечават (например при нагряване). Когато разстоянието между тях стане по-голямо от това, характеризиращо нормалния строеж на кристалната решетка, тялото ще започне да се разпада на отделни групи атоми. Атомите ще се освобождават един от друг, но веднага ще се събират в малки групички, в които разстоянието между тях ще има първоначалния порядък. С други думи, разрушава се подреждането от далечен порядък и се запазва само това от близък порядък.

Следователно стремежът към правилно симетрично подреждане на атомите в кондензирано състояние съществува само тогава, когато общият размер на тялото има ограничени стойности и то в твърде тесни граници.

Всичко това показва, че топлинното разширение, което съпровожда нагряването на телата, подготвя условията, при които правилното подреждане на атомите в кристалната решетка се оказва вече енергетично неустойчиво. В тялото започват да се появяват локални разриви, които могат да изчезнат на едни места, но се появяват на други и тялото от твърдо се превръща в течност.

3. Намирането на математическа връзка между величините, характеризиращи твърдото и течното състояние и преди всичко преходът между двете фази, има смисъл на уравнение на състояние от вида $f(p, V, T) = 0$.

Съществуват два подхода при решаването на проблема и на тази база са създадени две теории на топенето: термодинамична и дупчеста.

При термодинамичната теория, като се използва триатомният модел на твърдото състояние, може да се определи налягането, което централният атом *B*, трептейки около равновесното си положение, оказва на крайните (съседни) атоми. Това налягане се нарича топлинно налягане (p_T).

Да предположим, че централният атом *B* е напълно свободен, т.е. не си взаимодейства със съседните атоми *A* и *C*.

Ако приложим подход, аналогичен на този за извода на основното уравнение на молекулно-кинетичната теория, топлинното налягане ще бъде равно на средната сила на ударите, определени чрез промяната на импулса за единица време:

$$p_T = \langle f \rangle = \frac{\Delta p}{\Delta t}.z \ , \qquad (5.92.)$$

където z е броят на ударите за единица време.

Ако означим с v скоростта на централният атом, тогава

$$\Delta p = 2 m v \ , \qquad (5.93.)$$

а

$$z = \frac{v}{2r_0} \qquad (5.94.)$$

($2r_0$ = *AC* - разстоянието между крайните атоми) и понеже *Dt = 1*, от (5.92.) получаваме

$$p_T = \frac{mv^2}{r_0} \ . \qquad (5.95.)$$

Като имаме предвид, че кинетичната енергия на атома *B* $\left(\frac{mv^2}{2}\right)$, трептящ с една степен на свобода, е $\frac{1}{2}kT$, от (5.95.) получаваме

$$p_T = \frac{kT}{r_0}. \qquad (5.96.)$$

При по-прецизно пресмятане, като се отчете еластичната връзка между частиците за топлинното налягане, се получава

$$p_T = \frac{gk}{\beta}T, \qquad (5.97.)$$

където *b* и *g* са съответно втората и третата производна на потенциалната енергия на централния атом (4.1.). Очевидно, този резултат съвпада с (5.96), когато отношението на двете последователни производни $\frac{\beta}{g}$ е приблизително равно на параметъра на кристалната решетка $\left(\frac{\beta}{g} = r_0\right)$.

Резултатът (5.96.) и (5.97.) показва, че топлинното налягане, което оказва един напълно свободен атом и един атом, свързан с почти еластични сили по един и същ начин, зависи от температурата, т.е. температурната зависимост на топлинното налягане в твърдото тяло и тази при газовете е еднаква.

Сравнително лек е преходът от триатомен модел към тримерен кристал. Достатъчно е да си представим, че разглежданият кристал се състои от три слоя - крайните слоеве, образувани от неподвижни атоми, а средният слой – от атоми, трептящи между тях. Тогава налягането p_T , предизвикано от средния слой, върху единица площ от един от крайните слоеве, може да се получи от налягането, предизвикано от един атом (5.97.), умножено по броя на атомите, падащи се на единица площ $\left(N = \frac{1}{r_0}\right)$, т.е.

$$p_T = \frac{gk}{\beta . r_0^2}T \ . \qquad (5.98.)$$

Пълното налягане *p*, което изпитва тялото, е сума от топлинното налягане (p_T) и от статичното налягане (p_{CT}), предизвикано от статичното (еластично) напрежение, т.е.

$$p = p_T + p_{CT} \ . \qquad (5.99.)$$

Статичното налягане зависи от промяната на обема *DV*, дължащо се на всестранно свиване или разтягане и е

$$p_{CT} = -k\frac{\Delta V}{V_0} \ , \qquad (5.100.)$$

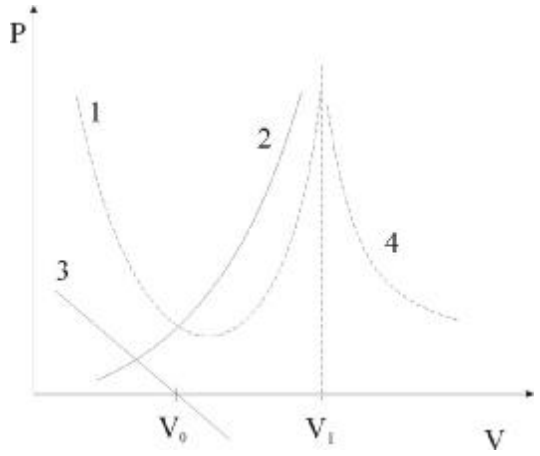
където k е модул на всестранно свиване, а V_0 е обемът на тялото при нормални условия.

Тогава за пълното налягане получаваме

$$p = \frac{gk}{\beta . r_0^2} T - k \frac{\Delta V}{V_0}. \qquad (5.101.)$$

Това равенство има смисъл на уравнение на състояние на кондензиралото вещество.

На фиг. 5.18. в p-V диаграма графически са показани принципните изотерми на общото, топлинното и статичното налягане, както и налягането на газ.



Фиг. 5.18
Изотерми на общото, топлинното и статичното налягане.
Кривите 1 - общо (пълно) налягане,
2 - топлинно налягане,
3 - статично налягане,
4 - налягането на газ.

Резултантната крива *1* при малки обеми е намаляваща, минава през минимум и расте с нарастване на обема, като клони към V_1 (обемът, при който тялото напълно се разпада на градивни частици). Вдясно на V_1 е показана изотермата на газа.

Графичното представяне на $p(V)$ при $T = const$ може да се разглежда като криви от вида на изотермите на Ван-дер-Ваалс с минимуми и максимуми, съответстващи на промеждутъчни неустойчиви състояния. Това означава, както и при уравнението на Ван-дер-Ваалс, че преходът от кристално в течно състояние не може да се извършва по теоретична крива. В реалните изотерми ще има и хоризонтални участъци, съответстващи на едновременното съществуване на твърда и течна фаза при постоянно налягане и постепенно нарастване на едната фаза за сметка на другата. В случая процесът на топене се разглежда не като резултат от нагряване на тялото, а като резултат от разширяване на тялото при постоянна температура.

Аналогично, кристализация може да настъпи и при изотермично свиване на течността. Този подход е малко необичаен, тъй като обикновено изменението на агрегатното състояние (топенето) се разглежда в T-V диаграма (при $p = const$) или с време-температурни зависимости.

При по-задълбочено разглеждане може да се докаже, че термодинамичната неустойчивост на твърдото тяло настъпва по-рано от неговата механична неустойчивост. От термодинамична гледна точка течността може да се разглежда като силно “разпухкавено” твърдо тяло, а самият процес на топене настъпва, преди кристалната решетка да е станала неустойчива на разтягане.

4. Вече казахме, че процесът на топене може да се разглежда като непрекъснато получаване на разриви между отделни атоми от веществото. При температурата на топене броят на създадените ваканции (дупки) е толкова голям, че кристалната решетка губи своята устойчивост. Ако направим моментна снимка на разположението на атомите, те ще се окажат неподредени от далечен порядък. Ще има места, където разстоянието между атомите ще съответства на това на твърдото тяло и едновременно с това ще има области, съдържащи зараждащи се “дупки”.

Можем да смятаме, че увеличаването на обема на твърдото тяло при топене V-V_0 основно се дължи на обема на “дупките”. На тази база е изградена дупчестата теория на топене.

Ако означим с N' и d съответно броя и обема на дупките в разглежданото вещество, във всеки един момент

$$V-V_0 = N'.\delta \,. \qquad (5.102.)$$

Можем да смятаме, че всяка "дупка" възниква на базата на съществуваща и разширяваща се ваканция. Тогава броят на "дупките" можем да определим по начин, аналогичен за определяне на ваканциите в кристалната решетка (на дефектите по Шотки):

$$N' = N_0 e^{-\frac{Wa}{kT}} \,, \qquad (5.103.)$$

където N_0 е броят на атомите, а Wa - енергията, необходима за образуване на "дупка".

Тъй като образуването на "дупка" предизвиква увеличаване на обема с d, ако налягането на течността е p, работата за образуване на дупка ще бъде $p.d$, а енергията може да се представи като

$$Wa = W_0 + p.\delta \,, \qquad (5.104.)$$

където W_0 е енергията за образуване на дупка при отсъствие на външно налягане.

Следователно връзката между обема, температурата и налягането може да се запише така:

$$V-V_0 = N_0.\ \delta\ .\ e^{-\frac{Wa}{kT}} \,. \qquad (5.105.)$$

Тази формула може да се разглежда като уравнение на състоянието от гледна точка на "дупчестата" теория.

Независимо че на външен вид тя много се различава от уравнението на Ван-дер-Ваалс, дава добро съвпадение с експерименталните резултати, особено когато течността е далеч от критичната си точка и е близко до точката на кристализация. При преход на течността в газова фаза понятието "дупка" губи не само физическия, но и геометричния си смисъл.

При липса на външно налягане енергията за образуване на "дупки" (W_0) може да се определи чрез коефициента на обемно разширение на течността.

По определение

$$\alpha = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p=const} \,.$$

От равенство (5.105.) намираме

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = N_0 \delta e^{-\frac{W_0}{kT}}.\frac{W_0}{kT^2} \,, \qquad (5.106.)$$

тогава

$$\alpha = \frac{N_0 \delta e^{-\frac{W_0}{kT}}}{V_0}.\frac{W_0}{kT^2} \qquad . \qquad (5.107.)$$

Като имаме предвид от (5.105), че $N_0 \delta e^{-\frac{W_0}{kT}} = V - V_0$, получаваме

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0}.\frac{W_0}{kT^2} \,. \qquad (5.108.)$$

На пръв поглед като че ли a намалява с нарастване на температурата (5.108.). В действителност множителят $\frac{1}{T^2}$ оказва по-малко влияние, отколкото експоненциал-

ната зависимост в (5.107.), поради което коефициентът на обемно разширение нараства с увеличаване на температурата.

Когато е известен коефициентът на обемно разширение на течността, от (5.108.) може да се определи енергията за образуване на "дупки" (W_0). За кристали тази енергия е от порядъка на скритата топлина за изпаряване. За течности тя също има порядъка на скритата топлина за изпаряване, тъй като обемът на "дупките" е от порядъка на обема, падащ се на един атом.

Енергията за образуване на "дупки" може да бъде определена и по друг начин. Достатъчно е да си представим, че в течностите се образуват сферични кухини ("дупки") с радиус r (от порядъка на атомните радиуси). Можем да смятаме, че енергията за образуване на техните свободни повърхнини е тъждествена на енергията за образуване на "дупки". Тогава

$$W_0 = 4\pi r^2 \sigma , \qquad (5.109.)$$

където s е повърхностното напрежение на течността.

Независимо по кой от начините ще бъде определена енергията за образуване на "дупки", резултатите добре съвпадат с експеримента. Това е потвърждение на уравнението (5.105.), а оттам и на "дупчестата" теория.

& 5.9. Молекулно-кинетична теория на течното състояние

1. При определяне характера на топлинното движение на частиците в течността обикновено се прави сравнение между стойностите на топлинния капацитет за трите агрегатни състояния.

Топлинният капацитет на течностите, измерен при постоянно налягане около температурата на топене, е близък по стойност и малко по-голям от топлинния капацитет в твърдо състояние при температура, близка до тази на кристализация. В същото време топлинният капацитет на твърдите тела във високотемпературната област ($T > q_D$) е два пъти по-голям от топлинния капацитет на парите. Това е така, защото в твърдо състояние атомите освен кинетична притежават и потенциална енергия (по големина равна на кинетичната).

Фактът, че топлинният капацитет на течностите около температурата на топене (кристализация) е много близък до този на кристалите, дава основание да се твърди, че характерът на топлинното движение на частиците в течно и твърдо състояние е еднакъв. Частичките извършват трептеливо движение около равновесното си положение.

Ясно е обаче, че една такава представа за характера на топлинното движение на частиците на течността като аналог на твърдите тела, в никакъв случай не е достатъчно точна. Тя не е в състояние да обясни текучеството - едно от характерните свойства на течностите. Една такава представа не може да обясни разместването на частиците в течността като независими ("самотни"), характерно както за еднородни частици (регистрирано с "белязани" атоми), така и за разнородни (дифузията на една течност в друга). Трябва да отбележим, че подобно разместване на частиците се наблюдава и в твърдите тела. Така, че в това отношение различието между твърдите и течните тела не е така съществено, както текучеството и твърдостта.

При разглеждане на динамиката на точковите дефекти в кристала (&2.2.) отбелязахме, че топлинното движение на частиците не винаги се ограничава само в малки (с малка амплитуда) колебания около равновесното им положение. Някои частици в резултат на енергийни флуктуации случайно получават достатъчно голяма

енергия, която им позволява да се откъснат от положението, в което трептят, и да преминат в ново равновесно положение, т.е. градивните частици се разместват.

Но докато транслационната компонента на топлинното движение, свързана с изменение на равновесното положение, при твърдите тела е едва забележима, то при течностите тя вече има съществено значение. Тя се проявява в скоростта на дифузия и самодифузия, която при течностите е много по-голяма, отколкото при твърдите тела. Нейна е и заслугата за текучеството при течностите.

Ако промяната на равновесното положение става твърде често, т.е. атомът да извършва само едно - две трептения около всяко положение, тогава не би могло да се говори за трептене. Движението на атомите ще прилича много повече на топлинното движение в газовете, а не на това в твърдите тела.

Очевидно, при течностите всяка частица престоява в равновесното си положение значително дълго време (по отношение периода на трептене). Там тя извършва стотици, хиляди или милиони трептения, докато премине в друго съседно положение. Ето защо, това "прескачане" от едно равновесно положение в друго не оказва съществено влияние на големината на топлинния капацитет на течностите. Топлинният капацитет практически се определя от това движение на атомите, което те извършват в по-голямата част от времето, и то е трептене около равновесното положение, така както и при твърдите тела.

2. Според Я.И.Френкел съществуват два механизъма на "прескок" от едно равновесно положение в друго - активен и пасивен.

Съгласно създадената вече представа, всяка частица от течността трепти в пространство, обградено от съседните частици (както в "клетка"). Събирайки случайно достатъчно голяма енергия, разглежданата частица може да се освободи от изходното обкръжение. Провирайки се между пръчките на "клетката", тя попада в ново обкръжение, в нова "клетка", образувана от нови съседи. Този механизъм на преход се нарича активен. Той е свързан с повишаване на енергията на разглежданата частица при всеки акт на "провиране" през изходното обкръжение.

Можем да си представим и друг механизъм на преход. Той се осъществява не при активното, а по-скоро при пасивното участие на наблюдаваната частица.

Съгласно "дупчестата" теория в течността има "дупки", които непрекъснато се появяват ту тук, ту там. Всеки път, когато се появи "дупка", една от частиците, които я обкръжават, може без всякакво усилие да напусне обкръжението си и да запълни "дупката". Друга частица ще заеме нейното място и в резултат на това тя ще се окаже в ново обкръжение, т.е. извършил се е пасивен преход.

Следователно всяка частица от течността не остава продължително време на едно и също място. Трептейки известно време около дадено равновесно положение, тя по активен или пасивен начин преминава в съседно равновесно положение. Траекторията на частицата представлява начупена линия, напомняща траекторията на частиците на газа. Различието е в това, че във всяка чупка на траекторията частицата от течността престоява по-дълго или по-кратко време, докато при газа ударът се извършва почти мигновено. Това задържане приближава течностите към твърдите тела, с тази разлика, че при твърдите тела продължителността на това задържане е много, много по-голяма, отколкото при течностите.

3. Времето на задържане (на престой) на частицата в равновесно положение (както при течностите, така и при твърдите тела) се нарича време на заседнал живот *(t)*. Преминаването на атома от едно равновесно положение в съседно е аналогично на процеса на изпаряване. Относителният брой на атомите, които при дадени условия

се изпаряват за единица време (или вероятността за изпаряване на един атом) съгласно разпределението на Болцман, е пропорционална на функцията $e^{-\frac{Wa}{kT}}$, където най-общо Wa е енергията на активация: за изпаряване - скритата топлина, за преход - височината на потенциалната бариера.

Този брой, или тази вероятност, трябва да е обратнопропорционална на времето на живот в изходно положение, т.е. на времето на заседнал живот. По този начин

$$\frac{1}{\tau} = \text{const}.e^{-\frac{Wa}{kT}}$$

или $$\tau = \tau_0 e^{\frac{Wa}{kT}}, \qquad (5.110.)$$

където t_0 има размерност на време и съвпада с периода на трептене на частицата в равновесно положение. Wa е енергията на активация за извършване на елементарния преход, т.е. работата, която трябва да се извърши, за да се осигури на частицата възможност за преход от изходното в съседното положение.

Тази енергия на активация можем да си представим или като допълнителна кинетична енергия на дадената частица, необходима й, за да се "провре" през изходното обкръжение (активен механизъм), или като работа, необходима, за да се създаде "дупка", в която разглежданата частица би могла да премине (пасивен механизъм). В последния случай съгласно (5.109.)

$$Wa = 4\pi r^2 \sigma \qquad (5.111.)$$

При течните метали размерите на "дупките" трябва да са значително по-малки от размерите на атомите, тъй като при колективизация на електроните йонните остатъци имат по-малки размери. Това се потвърждава от факта, че енергията на активация на дифузионните процеси при течните метали е много по-малка, отколкото за неметалните течности. И докато за неметалните течности енергията на активация е приблизително равна на средната топлина на изпаряване, за металите тя е десетки пъти по-малка и е от порядъка на топлината на топене.

ГЛАВА ШЕСТА

ДИФУЗИЯ В ТВЪРДИТЕ ТЕЛА

& 6.1. Дифузия в твърдите тела. Феноменологичен и микроскопичен подход при изучаване на дифузията

1. При разглеждане на кристалния строеж на твърдите тела мълчаливо се предполага, че всяка градивна частица е "привързана" към даден възел от кристалната решетка. Когато се изучават механичните и топлинните свойства на твърдите тела, се отчита, че тези частици извършват топлинно движение, представляващо трептене около равновесното положение, т.е. около възела на кристалната решетка, без да се предполага, че частичката може да промени това си положение. Това предположение като че ли се потвърждава и от всекидневните наблюдения на твърдите тела.

2. В действителност градивните частици на твърдите тела притежават твърде голяма свобода на придвижване. Топлинното движение не се ограничава само в

трептене около равновесното положение, но и в преместване от един възел в друг, от възела в междувъзлие и т.н. Това движение на градивните частици, по аналогия с преместването на частиците в газовете и течностите (където този процес се извършва много по-интензивно), се нарича дифузия.

Дифузията има определяща роля при кристализацията и фазовите превръщания в твърдите тела. Тя лимитира твърдофазните взаимодействия и реализацията на една или друга структура. Дифузията е в основата на праховата металургия, термичната и химикотермичната обработка, вакуумното заваряване, създаването на композиционни материали.

Ако тялото е еднородно и всички негови обемни елементи се намират при съвършено еднакви физични условия, дифузията води само до безпорядъчно (ненасочено) преместване на частиците. Нарича се самодифузия и не води до макроскопично изменение на концентрацията на градивните частици.

Ако в тялото съществува нееднородност (градиент на концентрация) или различните участъци са при различни условия, т.е. има термичен, еластичен, електричен или друг градиент, тогава възниква насочен дифузионен поток. Той води до промяна в макроскопичната концентрация в отделните части от системата.

Когато под действие на концентрационния градиент се стига до макроскопичното изравняване на концентрацията на компонентите в системата, дифузията се нарича свободна.

Ако в резултат от преместването на градивните частици се получава увеличаване или намаляване на макроскопичната концентрация в даден обем, дифузията се нарича принудена, съответно възходяща и низходяща. Принудената дифузия възниква при наличие на еластичен, термичен, електричен и т.н. градиент.

3. Научното изучаване на дифузията в твърдите тела (за разлика от газове и течности) започва твърде късно. Едва през 1896 г. английският металург сър Вилям Робертс – Аустин изучава дифузията на злато в олово.

Задачите по изследване на дифузията в твърдите тела могат да се сведат до две групи. Първата – изучаване скоростта на преместване на частиците , т.е. скоростта на хомогенизация, на окисляване, на отделяне на една фаза от друга и т.н. Втората – изучаване механизма на дифузия, т.е. как влияят върху дифузията дефектите и другите условия в твърдите тела.

При изучаване на дифузията са възможни два подхода: феноменологичен - когато тялото се разглежда като непрекъсната среда, и микроскопичен - основан на молекулно-кинетичната теория.

Феноменологичния подход опростява математическия апарат и позволява лесно да се получат полезни съотношения, даващи връзката между началното и крайното състояние на системата, без да се вижда реалната физическа картина на процеса.

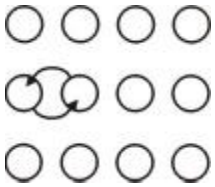
При микроскопичния подход този недостатък не съществува. С помощта на статистическата физика могат да се получат съотношения, даващи връзката между макроскопичните величини и микроскопичните характеристики на частиците.

Независимо дали ще се използва един подход или и двата едновременно, преди да се пристъпи към изучаване на дифузионните процеси в твърдите тела е полезно да се познават механизмите на дифузия, т.е. по какъв начин дадена градивна частица може да се премести от едно място на друго в кристалната решетка.

& 6.2. Механизми на дифузия

1. Свободното хаотично движение на молекулите в газовете е в основата на кинетичната теория на дифузията и добре описва зависимостта й от средния свободен пробег и от средната скорост на молекулите.

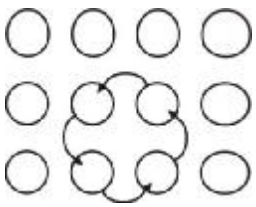
При течностите и твърдите тела ситуацията е много по-сложна. В този случай градивната частица не може да се движи свободно между обкръжаващите я частици. Движението й би могло да се представи като затруднено безпорядъчно преместване, подобно на движението на човек в тълпа от хора. По-точното описване на подобно движение се оказва особено трудно.



Фиг. 6.1.
Механизъм на дифузия със смяна на местата на атомите.

Подредеността на кристалната структура ограничава броя на възможните премествания и позволява по-лесно да се определи движението на всеки атом. Във всеки кристал има регулярна последователност на енергетически изгодните положения на атомите, които съответстват на възлите на кристалната решетка.

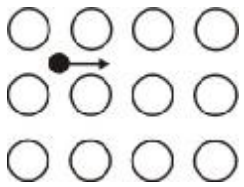
Основното предположение, което се прави, е, че всеки дифундиращ атом извършва поредица от скокове между различните равновесни положения в решетката. Тези скокове се извършват в повече или по-малко случайни направления и обуславят миграцията на атома през кристала. В зависимост от вида на елементарния преход могат да бъдат определени и възможните механизми на дифузия.



Фиг. 6.2.
Пръстеновиден механизъм на дифузия.

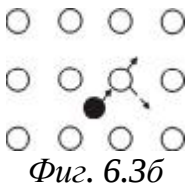
2. Ако приемем, че предмет на нашите разглеждания няма да бъдат областите със силно нарушена кристална структура (повърхността, границите на зърната, дислокациите), механизмите на обемна дифузия основно се свеждат до:

- Смяна на местата на атомите. В този случай става пряка смяна на местата на два съседни атома (фиг. 6.1.) Механизмът е възможен за кристали с рехава структура и малко вероятен за плътни опаковки. Необходимо е атомите силно да се свият, за да могат да си разменят местата.



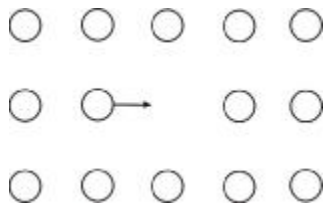
Фиг. 6.3а
Механизъм на дифузия с праволинейно (пряко) преместване на атомите в междувъзлията.

- Пръстеновидният механизъм (фиг. 6.2.) е разновидност на първия. Тук толкова силно свиване на атомите не се изисква, но е необходима съгласуваност в тяхното преместване. Това прави механизма малко вероятен.



Фиг. 6.3б
Механизъм на дифузия с неправолинейно (непряко) преместване на атомите в междувъзлията.

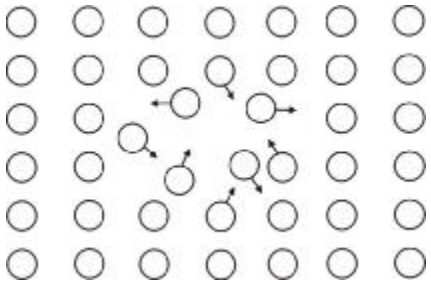
- Праволинейното и неправолинейното преместване на атомите в междувъзлията е типично за кристали с внедрени в междувъзлията атоми. Праволинейното преместване е най-вероятно за примеси с малки атомни радиуси. Тогава дифундиращият атом (фиг. 6.3 а) се движи пряко в междувъзлията. Когато радиусът на атома в междувъзлието е близък до този на основните атоми от решетката, по-вероятно е дифузията да протича по механизма на неправолинейно преместване (фиг. 6.3 б).



Фиг. 6.4.
Ваканционен механизъм на дифузия.

- Ваканционен механизъм. При температурно равновесие всеки кристал съдържа определен брой ваканции. Тези ваканции създават условия за лесно преместване на съседен атом в свободния възел от кристалната решетка (фиг. 6.4.)

- Релаксационният механизъм е разновидност на ваканционния. Реализира се когато в областта около ваканцията съседните атоми се отместват по посока на ваканцията и правилната структура на решетката се нарушава на няколко междуатомни разстояния (фиг.6.5.). Тази област се нарича релаксационна и прилича на стопилка с неподредена структура.



Фиг. 6.5.
Релаксационен механизъм на дифузия.

При обемна дифузия в кристали с малка концентрация на дефекти (основно точкови) най-вероятни са ваканционният механизъм и праволинейното преместване по междувъзлията.

3. Дифузията по дислокационни тръби, граници на зърната и външни повърхнини се осъществява в области със силно нарушена структура на кристалната решетка. Атомните преходи в такива области зависят от конкретната атомна конфигурация в близост до дефектите и затова е невъзможно да се направи кинетичен анализ на преходите. В тези случаи дифузионните процеси са по-интензивни и слабо зависят от температурата.

&6.3. Феноменологична теория. Закони на Фик

1. За първи път Фик през 1858 г. прави математичен анализ на дифузионните процеси. Той се ограничава с най-простия случай, когато единствената "движеща сила", предизвикваща насочения дифузионен поток, е градиентът на концентрацията.

При предположение, че тялото е изотропно и всички негови части се намират при еднакви физически условия, Фик установява, че плътността на дифузионния поток $\vec{I}$ е пропорционален на градиента на концентрацията *c* на дифундиращото вещество и е насочен противоположно на този градиент, т.е.:

$$\vec{I} = -D\,\mathrm{grad}\,c\,. \qquad (6.1.)$$

Големината на плътността на дифузионния поток се дефинира с броя на частиците (масата), преминаващи за единица време през единица площ, перпендикулярна на посоката на насоченото движение:

$$I = \frac{dN}{dt.ds_{\perp}}. \qquad (6.2.)$$

Коефициентът *D* се нарича коефициент на дифузия на разглежданото вещество. По големина той е равен на плътността на потока при единичен градиент на концентрация *(D = -I)* и определя скоростта, с която системата може при това условие да си изравни концентрацията. *D* има размерност L^2T^{-1} и в Si се измерва в $m^2.s^{-1}$.

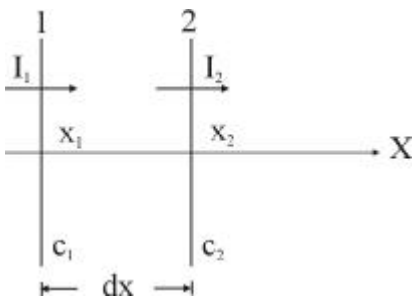
В едномерния случай, когато *gradc* е по посока на ос *x*, т.е. от другите координати *x* и *y* концентрацията не зависи, тогава дифузионният поток е по посока, противоположна на ос *x*, а неговата плътност ще бъде

$$I_x = -D\frac{dc}{dx}. \qquad (6.3.)$$

При анизотропните вещества дифузионният поток обикновено проявява анизотропност и коефициентът на дифузия вместо скалар е тензор. В такива случаи се оказва, че е възможно да се избере такава правоъгълна координатна система, за която тензорът да е симетричен и $D_{xx} = D_x, D_{yy} = D_y, D_{zz} = D_z$.

Уравнението (6.1.), съответно (6.3.), представлява <u>първия закон на Фик</u> за тримерното и едномерното пространство.

2. От първия закон на Фик, като се има предвид закона за запазване на масата, лесно може да се намери как ще се изменя с времето концентрацията на дифундиращото вещество.



Фиг. 6.6.
Към извода на втория закон на Фик.

Разглеждаме област от това тяло, затворена между две успоредни плоскости *1* и *2* със сечения, равни на единица и разположени перпендикулярно на ос *x* (фиг.6.6.). Разстоянието *dx* между двете плоскости е по-голямо от дължината на елементарния топлинен прескок на атомите *d* (приблизително равен на параметъра на кристалната решетка).

Концентрацията на дифундиращото вещество в сечение *1* е c_1, а в сечение *2* – c_2 , $(c_1 > c_2)$. Понеже $\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x_1} > \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x_2}$ съгласно (6.3) двата дифузионни потока ще текат надясно (концентрационният градиент по *x* е отрицателен $\frac{\partial c}{\partial x} < 0$) и $I_1 > I_2$ (x_2).

Щом $I_1 > I_2$, концентрацията на дифундиращото вещество в интервала $[x_1, x_1 + dx]$ ще се изменя с времето (в случая ще нараства). Скоростта на това изменение в единица обем е $\frac{\partial c}{\partial t}$.

Тъй като елементарният обем *dV* между двете сечения е *dx*, тогава от закона за запазване на масата следва, че

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_{x_1} dx = I_1(x_1) - I_2(x_2). \qquad (6.4.)$$

Когато разстоянието *dx* е достатъчно малко, $I_2(x_2)$ може да се представи чрез $I_1(x_1)$ по следния начин:

$$I_2(x_1+dx) = I_1(x_1) + \left(\frac{\partial I}{\partial x}\right)_{x_1} dx . \qquad (6.5.)$$

Ако заместим (6.5) в (6.4), получаваме

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial I}{\partial x}. \qquad (6.6.)$$

Като имаме предвид (6.3), от (6.6) получаваме

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial c}{\partial x}\right). \qquad (6.7.)$$

Това равенство е <u>вторият закон на Фик</u> в едномерен случай. Когато коефициентът на дифузия *D* не зависи от *x*, т.е. от изменението на концентрацията по *x*, тогава получаваме

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \qquad (6.8.)$$

Вторият закон на Фик е изпълнен и в случай, когато коефициентът на дифузия е функция от концентрацията - *D(c).* Тогава

$$\frac{\partial D}{\partial x} = \frac{\partial D}{\partial c}.\frac{\partial c}{\partial x}, \qquad (6.9.)$$

а (6.7) ще се запише така:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial D}{\partial x}.\frac{\partial c}{\partial x} + D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \qquad (6.10.)$$

Като имаме предвид (6.9), получаваме

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial D}{\partial x}.\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \qquad (6.11.)$$

В тримерното пространство в декартова координатна система вторият закон на Фик ще има вида

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial c}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(D\frac{\partial c}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(D\frac{\partial c}{\partial z}\right). \qquad (6.12.)$$

Ако $D = const$, т.е. не зависи от координатите,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D\frac{\partial c^2}{\partial y^2} + D\frac{\partial c^2}{\partial z^2}. \qquad (6.13.)$$

За анизотропни кристали

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D_x\frac{\partial c}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(D_y\frac{\partial c}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(D_z\frac{\partial c}{\partial z}\right). \qquad (6.14.)$$

За разлика от първия закон, вторият закон на Фик има далеч по-широка практическа стойност. Той позволява да се определя изменението на концентрацията на дифундиращото вещество в дадена точка (обем) с течение на времето. Получените по-горе диференциални уравнения за различни частни случаи при съответните гранични условия позволяват решаването на два типа задачи: по известен коефициент на дифузия да се намери концентрацията на дифундиращото вещество в дълбочина за различна продължителност на дифузионния процес и по известни дифузионни характеристики (разпределение на концентрацията) да се определи коефициентът на дифузия.

3. Поради сложността при решаването на дифузионните диференциални уравнения, описващи дори и някои от идеализираните класически задачи, ще се ограничим с разглеждането на най-елементарния случай – стационарното състояние.

Предполагаме, че върху двете повърхнини на тънка метална пластина поддържаме две различни, но постоянни във времето концентрации на дифундиращото вещество. След известно време през пластината ще се установи стационарен дифузионен поток – колкото вещество влиза от единия край на пластината, толкова ще излиза през другия. В която и да е точка от сечението концентрацията няма да се изменя с времето и $\frac{\partial c}{\partial t} = 0.$

Тогава от (6.8) при $D = const$ получаваме

$$D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0 \qquad (6.15.)$$

или $D\frac{\partial c}{\partial x} = \text{const}$, (6.16.)

т.е. в стационарния случай, както трябва и да се очаква, дифузията се описва с първия закон на Фик.

От (6.16.) още следва, че концентрационният градиент по цялото сечение на пластината е еднакъв, а концентрацията се изменя линейно в дълбочина (по x).

&6.4. Обобщена феноменологична теория. Формула на Айнщайн. Ефект на Киркендал

1. Дифузионната теория, създадена от Фик, се основава на предположението, че "движещата сила", предизвикваща появата на дифузионния поток, се дължи на градиент на концентрация на дифундиращите атоми. В този случай дифузионният поток винаги е противно насочен на концентрационния градиент.

В действителност има много случаи, когато това не е изпълнено. Върху масовия поток могат да влияят различни силови полета: еластични, електрични, топлинни и други и тогава дифузионният поток не е задължително да е насочен противно на градиента на концентрация (възходяща дифузия). В тези случаи "движеща сила" не може да бъде разликата в концентрациите. Особеностите на тези процеси се обясняват от по-общата (обобщена) феноменологична теория. Тя се изгражда на базата на това, че при термодинамично равновесие (към което се стреми всяка система) химичният потенциал (и всички компоненти от системата) трябва да е еднакъв.

2. Ако в дадена система по един или друг начин са създадени области с различен химичен потенциал за дадена компонента, или ако химичният потенциал не е константа, а функция от координатите, това може да предизвика поява на дифузионен поток, стремящ се да изравни съществуващата разлика в химичните потенциали.

В този случай, по аналогия с теорията на Фик, се предполага, че "движеща сила" на дифузионния процес не е разликата в концентрациите, а разликата (градиентът) на химичния потенциал (m_a) за всяка от компонентите $(a, b, \ldots)$ на системата.

Тогава за плътността на дифузионния поток на a-атомите по направление на ос x се получава

$$I_\alpha = -L_\alpha \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial x}. \quad (6.17.)$$

Величината L_a (аналогична на коефициента на дифузия D) определя скоростта на изравняване на химичния потенциал.

В термодинамиката на твърдото тяло се доказва, че в случай на неидеален твърд разтвор химичният потенциал m_a е

$$\mu_\alpha = \mu_{\alpha_0} + kT\ln(\gamma_\alpha c_\alpha), \quad (6.18.)$$

където:

- m_a е химичният потенциал на чистия метал a, зависещ от налягането и температурата, но независещ от координатите;

- c_a е относителната концентрация на a, определена от $c_\alpha = \frac{n_\alpha}{n}$, където n_a и n са съответно броят на a-атомите и общият брой на атомите в единица обем;

- γ_a е коефициент на активност, който може и да зависи от c_a.

От равенства (6.3.) и (6.17.) коефициентът на дифузия D_a може да се определи чрез L_a и другите величини, влизащи в (6.18.).

3. Величината

$$f_{\alpha x} = -\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial x} \qquad (6.19.)$$

се нарича "обобщена движеща сила" и зависи единствено от градиента на химичния потенциал на атомите от вида *a* по направление на ос *x*.

Средната скорост на даден вид атоми *(a)*, придобита под действието на единична сила *(f_a)*, се нарича подвижност на атомите *(u_a)*.

За случаи, когато коефициентът на активност *g* не зависи от концентрацията, Айнщайн намира връзката между коефициента на дифузия и подвижността на атомите:

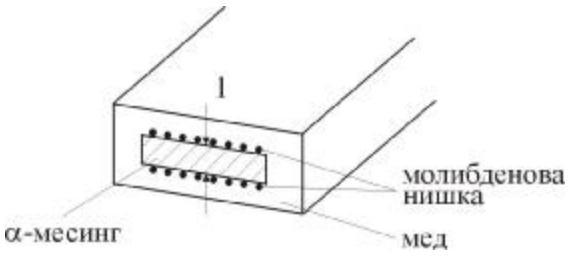
$$D_\alpha = u_\alpha kT. \qquad (6.20.)$$

Този резултат показва, че за една твърдофазна система атомите на различните компоненти ще имат различен коефициент на дифузия, определящ се от тяхната подвижност.

На пръв поглед резултатът е невероятен, защото като аксиома се предполага, че противоположните дифузионни потоци са еднакви. Ако (6.20.) е вярно, в дифузионната зона ще съществува пренасяне на вещество през дадена разглеждана отчетна повърхност. Ако по някакъв начин отбележим тази повърхност, тя ще трябва да се премества спрямо краищата на образеца по време на дифузионния процес.

Този резултат за първи път експериментално е потвърден от Киркендал през 1942 г., а по-късно (1947 г.) и в съавторство със Смигелказ и се нарича ефект на Киркендал.

4. Върху образец от *a*-месинг *(70% Cu и 30% Zn)* под формата на паралелепипед Киркендал намотава тънка молибденова нишка, маркираща отчетната повърхност. По електролитен път отгоре се нанася дебел меден слой (фиг.6.7.). Така подготвеният образец се загрява 56 дни при температура 785°C. По време на отгряването, през отбелязаната с молибденова тел разделителна повърхност, между месинга и медта протича дифузионен поток – медни атоми към месинга и цинкови атоми към медта.



Фиг.6.7.
Схема на опита на Киркендал.

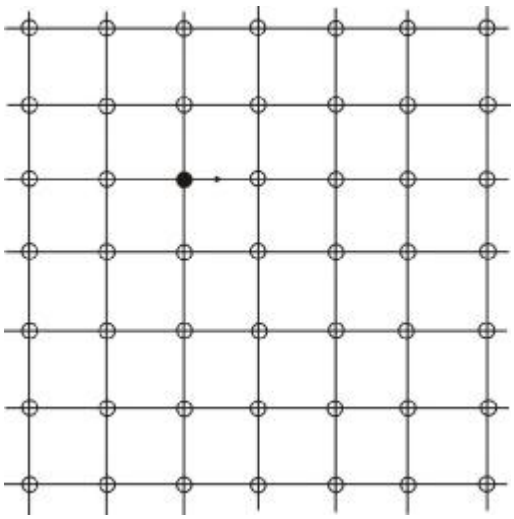
В резултат от протеклата дифузия се оказва, че разстоянието *l* между противоположните молибденови нишки е намаляло. Отместването на молибденовата нишка е пропорционално на корен квадратен от времето на отгряване, което потвърждава дифузионния характер на процеса.

Резултатът от опита показва, че при еднакъв градиент на концентрация на двете компоненти (*Cu* и *Zn*) се наблюдава различна плътност на дифузионните потоци. По-голямо количество цинкови атоми преминават в медта, отколкото в месинга. Това потвърждава формулата на Айнщайн и доказва, че коефициентите на дифузия на медта D_{Cu} и на цинка D_{Zn} са различни, което се дължи на различната подвижност на атомите $(D_{Cu}<D_{Zn})$.

Това от своя страна води до възникване на повече ваканции в месинга, което потвърждава предположението на Френкел (1930 г.), че в металите преобладават ваканционният механизъм и механизмът на дифузия в междувъзлията. В сплавите на заместване, където преходът на металния атом от възел в междувъзлие създава големи деформации в кристалната решетка, е енергетически неизгоден. В този случай може да се твърди, че основен механизъм е ваканционният. В сплавите на внедряване, съдържащи в междувъзлията атоми на леки елементи с по-малък радиус, преобладава преместването (дифузията) по междувъзлията.

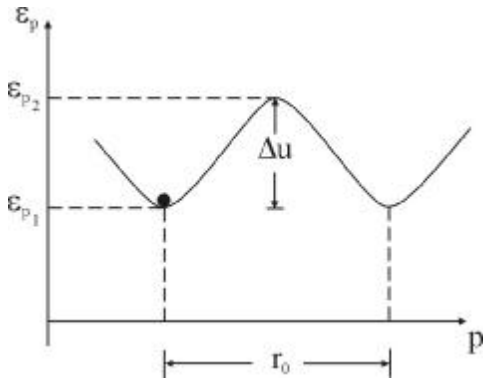
& 6.5. Микроскопична теория на дифузионните процеси

1. Микроскопичната теория на дифузия в твърдите тела за първи път е разработена от Френкел (1930 г.) на базата на ваканционния механизъм и на дифузията по междувъзлията за кристална решетка, изградена от един вид атоми (самодифузия).



Фиг.6.8.
Преместване на дифундиращ атом при ваканционен механизъм на дифузия.

Разглеждаме самодифузия, извършваща се по ваканционния механизъм. Нека в един от възлите на кристалната решетка да има ваканция. Тази ваканция е обкръжена от z атоми, разположени в съседните възли, които с еднаква вероятност могат да се преместят, заемайки нейното място. Нека един от съседните атоми се премества към ваканцията, а другите остават неподвижни (фиг.6.8.). Потенциалната енергия на този атом e_p се изменя с разстоянието r, примерно по начин, показан на фиг.6.9.



Фиг.6.9.
Изменение на потенциалната енергия на дифундиращ атом при ваканционен механизъм на дифузия.

На разглежданите два съседни възела съответства минимална потенциална енергия и са отделени един от друг с потенциалната бариера $\Delta u = \varepsilon_{p2} - \varepsilon_{p1}$. Преместването на атома се осъществява чрез преход от единия минимум в другия през потенциалната бариера. Да означим с t средното време на престой (на "заседнал живот") на атома в съседство с ваканция. Очевидно, то е толкова по-кратко, колкото по-висока е температурата. Получавайки случайно допълнителна кинетична енергия от своите съседи, идва момент, когато тя е достатъчно голяма, и атомът, преодолявайки потенциалната бариера, се премества в съседния ваканционен възел. Френкел предполага, че след прехода, в резултат на силно взаимодействие на атома с новите съседи, той успява да отдаде част от своята енергия, благодарение на което неговата кинетична енергия става по-малка от Du, преди той да се върне на първоначалното си място. Това предположение не е строго обосновано, но води към качествено правилни изводи в рамките на разглежданата теория. По такъв начин кинетичната енергия на

атома в новото му равновесно положение се оказва недостатъчна за обратен преход и той остава в новия възел дотогава, докато в резултат на следващи топлинни взаимодействия не получи кинетична енергия по-голяма от *Du* (ако в това време ваканцията вече не е заета от друг атом).

Първият етап на прехода (на разстояние $\frac{r_0}{2}$) е аналогичен на изпаряване със скрита топлина на изпаряване, равна на височината на потенциалния бариер *(Du).*

Вероятността за "изпаряване" на атома е пропорционална на

$$e^{-\frac{\Delta u}{kT}} . \qquad (6.21.)$$

Този резултат лесно се получава от Максуеловото разпределение като отношение на вероятностите w_1 и w_2 атомът да се намира в състояния с потенциална енергия ε_{p_2} и ε_{p_1}:

$$\frac{w_2}{w_1} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_{p_2}}{kT}}}{e^{-\frac{\varepsilon_{p_1}}{kT}}} = e^{-\frac{\Delta u}{kT}} .$$

Безспорно вероятността за "изпаряване" е обратнопропорционална на времето на престой на атома в изходно положение, т.е. на "заседнал живот". Следователно

$$\frac{1}{\tau'} = \text{const.} e^{-\frac{\Delta u}{kT}} \qquad \text{или}$$

$$\tau' = Ae^{\frac{\Delta u}{kT}} . \qquad (6.22.)$$

Очевидно, константата *A* има размерност на време. Големината й може да бъде определена сравнително лесно, тъй като при *Du = 0 A = t_0*. Порядъкът на *A* е такъв, че атомът движейки се със средната си топлинна скорост v_r (по направление на *r*) за време t_0 , ще измине разстоянието от центъра на потенциалната яма до върха , т.е. $\frac{r_0}{2}$.

Следователно

$$\tau_0 = \frac{r_0}{2v_r} . \qquad (6.23.)$$

Като имаме предвид, че кинетичната енергия на движение с една степен на свобода е $\frac{1}{2}kT$, от $\frac{1}{2}mv_r^2 = \frac{1}{2}kT$ получаваме $v_r = \sqrt{\frac{kT}{m}}$ и като заместим в (6.23.) намираме, че

$$\tau_0 = \frac{r_0}{2\sqrt{\frac{kT}{m}}} . \qquad (6.24.)$$

За ниски температури (около стайната температура), когато атомът се намира близко до дъното на потенциалната яма, $t_0 \approx 2.10^{-13}$ *s* и е от порядъка на периода на собствените колебания на атома. Реципрочната стойност на t_0 съответства на максималната честота $n_0 = n_{max}$ (w_{max}) на трептенията от акустичния спектър на твърдите тела.

Всичко това ни дава основание средното време на престой на даден атом в съседство с ваканция да определим по следния начин:

$$\tau' = \tau_0 e^{\frac{\Delta u}{kT}}. \qquad (6.25.)$$

2. Очевидно, движението на атомите в кристала е свързано с концентрацията и движението на ваканциите. Когато до даден атом се появи ваканция, той може да заеме нейното място, премествайки се на една “крачка” в кристала. Ако след известно (може и по-продължително) време до този атом се появи друга ваканция, той може да извърши втора “крачка”. После към него идва трета ваканция и той отново се премества на една “крачка” в същата или друга посока. Така постепенно “крачка по крачка” атомът се премества из целия кристал.

Всеки атом в кристала е обграден с подобни атоми и само по изключение в неговото обкръжение може да има ваканция. Вероятността в съседство на даден атом да има ваканция се определя от отношението на броя на ваканциите n и общия брой на атомите N в кристалната решетка. Съгласно (2.6.)

$$\frac{n}{N} = e^{-\frac{W_1}{kT}}, \qquad (6.26.)$$

където W_1 е енергията за образуване на една ваканция.

От друга страна, вероятността даден атом за време dt да се премести на една “крачка”, когато е в съседство с ваканция е $\frac{dt}{\tau'}$. Тогава, отчитайки и вероятността за наличие на ваканция, пълната вероятност за преместване на атома на една “крачка” за време dt съгласно теорията на вероятностите ще бъде произведение от двете вероятности или

$$\frac{dt}{\tau} = \frac{dt}{\tau'} \cdot \frac{n}{N}, \qquad (6.27.)$$

където t е истинското (ефективно) време на престой (на “заседнал живот”) на атомите във възела на кристалната решетка. Като заместим в (6.25.) и (6.26.), в (6.27.) за ефективното време на престой получаваме

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{(W_1+\Delta u)}{kT}} \qquad (6.28.)$$

или

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{W}{kT}}, \qquad (6.29.)$$

където

$$W = W_1 + \Delta u \qquad (6.30.)$$

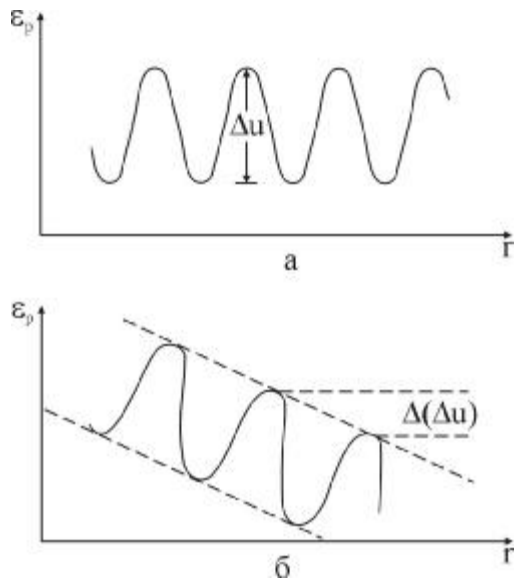
е енергията, определяща времето на престой.

3. Като се има предвид, че честотата на преходите n от едно равновесно положение в друго е $\nu = \frac{1}{\tau}$, от (6.29) за n получаваме

$$\nu = \nu_0 e^{-\frac{W}{kT}}. \qquad (6.31.)$$

Ако на отделните атоми не действа никаква “движеща сила”, потенциалната крива е симетрична с еднакви по височина потенциални бариери (фиг.6.10 а) и това прави еднакво вероятни преходите вляво и вдясно.

Наличието на “движеща сила” нарушава тази симетрия и изменя височините на потенциалните бариери, както е показано на фиг.6.10 б. При тези условия скокът вдясно е по-вероятен от този вляво.



Фиг.6.10

Изменение на потенциалната енергия на съседни атоми:

а – без съществуване на "движеща сила",

б – при наличие на "движеща сила".

4. От (6.29.) може да бъде определена и средната скорост на движение на атомите при ваканционен механизъм на дифузия, тъй като

$$<v> = \frac{r_0}{2\tau_0} e^{-\frac{W}{kT}}, \qquad (6.32.)$$

което добре се съгласува с експерименталните резултати и още веднъж потвърждава ваканционния механизъм на самодифузия. Оказва се, че този механизъм е присъщ и за йонните кристали, доказателство за което е значителната им електропроводност при високи температури.

& 6.6. Микроскопичен подход при определяне на коефициента на дифузия

1. Във феноменологичната теория на дифузията, разработена от Фик, коефициентът на дифузия D има смисъл на коефициент на пропорционалност. Арениус експериментално е определил как коефициентът на дифузия зависи от температурата. Тази зависимост е известна като формула на Арениус:

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{kT}}, \qquad (6.33.)$$

където D_0 и Q не зависят от температурата, но зависят от механизма на дифузия, от природата на дифундиращите атоми и от кристалната решетка на матрицата.

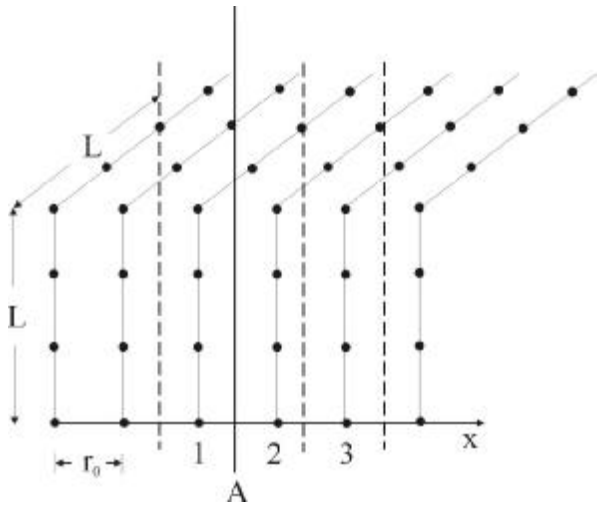
Величината Q се нарича енергия на активация на дифузионния процес и може да бъде определена експериментално от температурната зависимост на коефициента на дифузия $\left[\ln D = f\left(\frac{1}{T}\right)\right]$.

Този подход обаче не дава възможност да се намери физическият смисъл на коефициента на дифузия, т.е. да се свърже с атомния строеж и механизма на дифузия.

2. При експериментално определяне на коефициента на дифузия (самодифузия) най-често се използват т.нар. "белязани" атоми – радиоактивни изотопи на същия елемент.

Разглеждаме движението на примесни ("белязани") атоми в проста кубична кристална решетка. На фиг. 6.11. схематично е показан разглежданият кристал със сечение $S = L^2$. Мислено разделяме кристала на тънки слоеве със сечение S и дебелина r_0. Разглеждаме две съседни атомни плоскости *1* и *2*. Нека в даден момент количеството на "белязаните" атоми в слоя *1* е N_1, а в слоя *2* – N_2, а тяхната обемна концентрация съответно

$$c_1 = \frac{N_1}{L^2 . r_0} \quad \text{и} \quad c_2 = \frac{N_2}{L^2 . r_0} \qquad (6.34.)$$



Фиг. 6.11.
Схема на преместване на "белязаните" атоми в проста кубична кристална решетка.

В процеса на дифузия атоми преминават през плоскостта *A* и в двете посоки. В зависимост от концентрацията на "белязаните" атоми резултантният поток ще е в едната или в другата посока. При $N_1 > N_2$ потокът ще бъде от ляво на дясно.

Всеки атом, намиращ се в даден слой за време *dt*, може да премине еднакво вероятно в съседен слой вляво или вдясно (напр. атом от слой *2* в слой *1* или *3*) и тази вероятност е $\frac{1}{2}\frac{dt}{\tau}$ ($\frac{1}{2}$ е заради ляво или дясно).

Тогава броят на "белязаните атоми" от слоя *1*, преминали през *A* за време *dt*, ще бъде

$$dN_1 = \frac{dt}{2\tau} N_1 \ , \qquad (6.35.)$$

а тези от слоя *2*, преминали през *A* за същото време:

$$dN_2 = \frac{dt}{2\tau} N_2 . \qquad (6.36.)$$

Резултантният брой атоми, преминали от ляво на дясно ще бъде

$$dN = -\frac{dt}{2\tau}(N_2 - N_1) \text{ или}$$

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{dt}{2\tau}(N_2 - N_1). \qquad (6.37.)$$

Като имаме предвид (6.34.), получаваме

$$\frac{dN}{L^2 dt} = -\frac{r_0}{2\tau}(c_2 - c_1). \qquad (6.38.)$$

Величината отляво на равенство (6.38.) е дифузионният поток по направление на ос x – I_x. Ако с $\frac{dc}{dx}$ означим градиента на концентрация на "белязаните" атоми по направление на ос x и като имаме предвид, че за случая

$$(c_2 - c_1) = \frac{dc}{dx} r_0 \qquad (6.39.)$$

тогава от (6.38.) получаваме:

$$I_x = -\frac{r_0^2}{2\tau} \cdot \frac{dc}{dx} . \qquad (6.40.)$$

Като сравним това равенство с първия закон на Фик (6.3.), за коефициента на дифузия по посока на ос x получаваме

$$D_x = \frac{r_0^2}{2\tau} \qquad (6.41.)$$

Този резултат добре се потвърждава от многобройни експерименти с “белязани” атоми за различни видове материали.

В тримерния случай, тъй като преходите са еднакво вероятни в трите направления (6 посоки), за коефициента на дифузия получаваме

$$D = \frac{r_0^2}{6\tau}. \qquad (6.42.)$$

Уравнението (6.42.) е най-общо и не предполага определен механизъм на дифузия. Това равенство показва, че коефициентът на дифузия съществено зависи от кристалната решетка *(r_0)* и от времето на престой на атомите в равновесно положение *(t)*, респ. от честотата на преходите *(n)*. Тъй като t зависи от механизма на дифузия, и D също ще зависи от него.

3. Ако в равенство (6.42.) заместим ефективното време на престой на атомите в равновесно положение (6.29.) за коефициента на дифузия получаваме

$$D = \frac{r_0^2}{6\tau} e^{-\frac{W}{kT}}. \qquad (6.43.)$$

По този начин чрез микроскопичния подход за описване на дифузионните процеси в твърдите тела намерихме не само физическия смисъл на коефициента на дифузия (6.42.), но и потвърждение за експериментално намерената от Арениус (6.33.) температурна зависимост на D.

Сравняването на (6.33.) с (6.34.) показва, че

$$D_0 = \frac{r_0^2}{6\tau_0}. \qquad (6.44.)$$

Най-често, за да се отчетат особеностите на дифузионните процеси в зависимост от конкретните условия, в (6.44.) се въвежда един корекционен множител f и равенството добива вида

$$D_0 = \frac{f . r_0^2}{6\tau_0}. \qquad (6.45.)$$

Става ясно, че въведената от Арениус енергия на активация на дифузионния процес *(Q)* има смисъл на енергия, осигуряваща прехода на дифундиращите атоми, и зависи от механизма на дифузия.

При ваканционния механизъм от (6.30.) е ясно, че

$$Q = W = W_1 + \Delta u. \qquad (6.46.)$$

Това означава, че енергията на активация освен височината на потенциалната бариера Du включва още и енергията за образуване на ваканции W_1.

При дифузия в междувъзлията $W_1 = 0$. Освен това внедрените атоми в твърдите разтвори имат относително малки размери. Това обяснява експерименталните резултати, показващи по-голям коефициент на дифузия на внедрените атоми, отколкото коефициента на самодифузия (при еднакви температури).

При обменен механизъм на дифузия също $W_1 = 0$. Но за сметка на това Du е значително по-голяма, отколкото при останалите два механизма, и това води до много по-малки стойности за коефициента на дифузия.

Когато се определя енергията на активация на дифузионните процеси, трябва да се има предвид и факта, че плътността на кристалната решетка също оказва влияние на височината на потенциалния бариер. Оказва се например, че енергията на

активация за стенноцентрирана кубична решетка на g-Fe е значително по-голяма от тази за обемноцентрирана решетка на a-Fe.

Освен това опитно определените стойности на предекспоненциалния множител D_0 за различните случаи е доста различен, т.е. корекционният множител f се променя в широки граници. За редица метали, особено при по-високи температури, f може да нарасне на няколко порядъка. Тези отклонения най-често се обясняват с влиянието на топлинното разширение на телата върху енергията на активация. С повишаване на температурата разстоянието между атомите се увеличава и това води до намаляване на енергията за образуване на ваканции W_1 и на височината на потенциалния бариер Du. В резултат на това Q намалява с повишаване на температурата и това намаляване може да се приеме за линейно

$$Q = Q_0 - \gamma T. \qquad (6.47.)$$

Като заместим в (6.33.), получаваме

$$D = D_0 e^{\frac{\gamma}{k}} . e^{-\frac{Q_0}{kT}},$$

Тогава предекспоненциалният множител, независещ от температурата, добива вида

$$D'_0 = D_0 e^{\frac{\gamma}{k}},$$

което обяснява високите стойности на корекционния множител f.

4. Разглежданият микроскопичен модел е силно опростен. Предполага се, че дифундиращите атоми се движат независимо от своите съседи, които са неподвижни във възлите на кристалната решетка. В действителност, както беше показано в глава пета, атомите на твърдите тела участват в свързани трептеливи движения и е невъзможно да се разглежда движението на даден атом независимо от движението на останалите. Когато даден атом преминава от възел в положение, съответстващо на върха на потенциалната бариера, съседните атоми се отместват от равновесните си положения и видът на тяхното движение се изменя. Всичко това води не само до изменение на потенциалната енергия на дифундиращия атом, но и на енергетичното състояние на дадена микрообласт от кристала. Това от своя страна значително усложнява микроскопичния модел на дифузионния процес.

Безспорно, много по-голямо практическо приложение има познаването на дифузионните процеси в неподредените бинарни и тройни сплави. Намирането на точни количествени изрази за параметрите на дифузия в тези случаи е изключително трудна задача. Използват се опростени модели, аналогични на разглеждания, като се приема ваканционният механизъм.

Получените резултати позволяват не само да се определят коефициентите на дифузия, но и да се подбират такива примеси в металите, които да изменят коефициента на дифузия в желана посока.

Приложение 1

Към извода за честотата на дискретна атомна верига

Съгласно класическата механика законът на движение на *n*-тата частица от безкрайната атомна верига има вида

$$m\frac{d^2x_n}{dt^2}+\beta(2x_n-x_{n-1}-x_{n+1})=0\,. \qquad (5.23.)$$

Като се отчете дискретният характер на атомната верига, търсеното решение ще има вида

$$x_n = Ae^{i(\omega t-knr_o)}. \qquad (5.26.)$$

Намираме втората производна на (5.26.):

$$\frac{dx_n}{dt} = Ae^{-iknr_o}e^{i\omega t}.i\omega\,,$$
$$\frac{d^2x_n}{dt^2} = -\omega^2 Ae^{iknr_o}.e^{i\omega t}\,. \qquad (П.1)$$

В (5.23.) заместваме (5.26.) и (П.1) и получаваме

$$-m\omega^2\left(Ae^{-iknr_o}.e^{i\omega t}\right)=-\beta\left(2Ae^{-iknr_o}.e^{i\omega t}-Ae^{i\omega t}e^{-ikr(n-1)}-Ae^{i\omega t}.e^{-iknr_o(n+1)}\right).$$

Като се съкрати на $Ae^{-iknr_o}.e^{i\omega t}$, се получава

$$-m\omega^2=-\beta\left(2-e^{ikr_o}-e^{-ikr_o}\right).$$

Като се има предвид, че $e^{ik}+e^{-ik}=2\cos\alpha$, получаваме

$$m\omega^2=2\beta(1-\cos kr_o),$$

но 1 - cos α = $2\sin^2\frac{\alpha}{2}$, тогава

$$m\omega^2=4\beta\sin^2\frac{kr_o}{2}$$ и

$$\omega=2\sqrt{\frac{\beta}{m}}\left|\sin\frac{kr_o}{2}\right|.$$

Приложение 2

Към модела на Дебай

Енергията на трептящата решетка се определя

$$W = \int_0^{\omega_0} \langle w \rangle g(\omega) d\omega, \qquad (5.45.)$$

където средната енергия на осцилатора се дава с

$$\langle w \rangle = \frac{\mathbf{h}\omega}{e^{\frac{\mathbf{h}\omega}{kT}} - 1}, \qquad (5.15.)$$

а функцията на разпределение е

$$g(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2 v_0^3}.\omega^2 . \qquad (5.39.)$$

Ако от (5.41) определим v_0

$$v_0^3 = \frac{\omega_D^3 V}{6\pi^2 N} \qquad (П2, 1)$$

и го заместим в (5.39.), получаваме

$$g(\omega) = \frac{9N}{\omega_D^3}\omega^2 \qquad (П2, 2)$$

Заместваме (5.15) и (П2, 2) в (5.45):

$$W = \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\mathbf{h}\omega^3}{e^{\frac{\mathbf{h}\omega}{kT}} - 1} d\omega. \qquad (П2, 3)$$

Ако за удобство в пресмятането въведем безразмерната величина

$$x = \frac{\mathbf{h}\omega}{kT}, \text{ съответно } x_D = \frac{\mathbf{h}\omega_D}{kT}, \qquad (П2, 4)$$

след умножаване и разделяне на $\mathbf{h}^3 (kT)^3$ получаваме

$$W = \frac{9N(kT)^4}{\omega_D^3 \mathbf{h}^3} \int_0^{\omega_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx . \qquad (П2, 5)$$

Изразът пред интеграла умножаваме и разделяме на $\mathbf{h}\omega_D$ к и записваме така:

$$W = 9N \frac{k^4}{\omega_D^4 \mathbf{h}^4}.\frac{\mathbf{h}\omega_D}{k}.kT^4 \int_0^{\omega_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx . \qquad (П2, 6)$$

Като имаме предвид от (5.42.), че $\frac{\mathbf{h}\omega_D}{k} = \theta_D$ и от (П2, 4), че $x_D = \frac{\mathbf{h}\omega_D}{kT}.\frac{1}{T}$,

от (П2, 6) получаваме

$$W = 9N_K \theta_D \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^4 \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.$$

А) В областта на ниските температури, когато $T << q_D$, горната граница на интеграла може да се замени с ¥ и като имаме предвид, че

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15},$$

от (П2, 7) получаваме

$$W = \frac{3\pi^4}{5} Nk\theta \left(\frac{T}{\theta}\right)^4 . \qquad (П2, 8)$$

Като диференцираме по T за топлинния капацитет получаваме

$$C = \frac{12\pi^4}{5} Nk\left(\frac{T}{\theta}\right)^3 , \text{ т.е.} \qquad (П2, 9)$$

$$C \sim T^3, \qquad (П2, 9^*)$$

т.е. получихме закона на Дебай за областта на ниските температури.

Б) За областта на високите температури величината x е малка и експоненциалната функция може да се разложи в системен ред:

$$e^x = 1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \ldots\ldots$$

и като се ограничим с първите два члена от (П2, 7) получаваме

$$W = 9N_K\theta_D \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^4 \int_0^{\frac{\theta}{T}} x^2 dx .$$

След интегриране получаваме

$$W = 3\, N_K\, T \qquad (П2, 10)$$

и за специфичната топлоемкост

$$C = 3\, N_K = \text{const.} \qquad (П2, 11)$$

Ако кристалът съдържа 1 mol вещество,

$$C = 3\, N_A \,.\, к = 3R,$$

т.е. изпълнен е законът на Дюлонг и Пти.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Анчев, В., Физическо металознание, I част, С, 1990.
2. Борисов, М., К. Маринова, Увод във физиката на твърдото тяло, I част, Наука и изкуство, С, 1977.
3. Борисов, М., К. Германова, К. Маринова, Увод във физиката на твърдото тяло, II част, Наука и изкуство, С, 1978.
4. Blakemore, J.S., Solid state physics, London, 1970.
5. Епифанов, Г.И., Физика твердого тела, Высшая школа, М, 1977.
6. Kittel, Ch., Introduction to solid state physics, New York, 1956.
7. Manning, J.R., Diffusion kinetics for atoms in crystals, Princeton, 1968.
8. Смирнов, А.А., Молекулярно-кинетическая теория металлов, Наука, М, 1966.
9. Уманский, Я.С., Ю.А. Скаков, Физика металлов, Атомиздат, М, 1978.
10. Physical metallurgy, Edited by R. W. Cand, P. Haasen, Amsterdam, 1983.
11. Френкель, Я.И., Введение в теорию металлов, Наука, Л, 1972.
12. Ziman, J.M., Principles of the theory of solids, Cambridge, 1964.

С Ъ Д Ъ Р Ж А Н И Е

Увод... 3
Глава първа. *Геометрия на идеална кристална решетка* ... 7
& 1.1. Прости и сложни кристални решетки... 7
& 1.2 Решетки на Браве ... 9
& 1.3. Права и обратна решетка... 13
& 1.4. Индекси на Милер ... 15
& 1.5. Структура на идеалните кристали... 16
Глава втора. *Структура на реалните кристали* ... 22
& 2.1.Видове дефекти в кристалната структура ... 22
& 2.2. Точкови дефекти ... 23
& 2.3. Линейни дефекти ... 26
Глава трета. *Междуатомни връзки* ... 29
& 3.1. Видове връзки. Енергия на връзката... 29
& 3.2. Молекулна връзка. Сили на Ван-дер-Ваалс ... 30
& 3.3. Йонна връзка ... 32
& 3.4. Ковалентна връзка ... 34
& 3.5. Метална връзка... 37
& 3.6. Състояние на колективизираните електрони в металите... 39
& 3.7. Кинетичен модел на силите на привличане и отблъскване при металите ... 41
& 3.8. Уравнение на състояние на кондензиран метал ... 44
Глава четвърта. *Механични свойства на металите*... 46
& 4.1. Механични свойства. Механично напрежение. Деформация ... 46
& 4.2. Микроскопичен модел на еластичността ... 47
& 4.3. Преход към макроскопичен модел на еластичността. Закон на Хук... 49
& 4.4. Якост. Теоретична и реална якост... 51
& 4.5. Надеждност на материалите при натоварване ... 55
& 4.6. Пластичност на материалите ... 57
& 4.7. Връзка между структурата и механичните свойства на кристалите... 61
& 4.8. Пътища за повишаване на механичните характеристики на материалите... 62
Глава пета. *Топлинни свойства на металите* ... 64
& 5.1. Топлинен капацитет - класически модел. Закон на Дюлонг и Пти ... 64
& 5.2. Квантов модел на Айнщайн за топлинния капацитет на кристална решетка... 66
& 5.3. Топлинни колебания на атомите от кристалната решетка ... 69
& 5.4. Спектър на собствените честоти на топлинните трептения... 74
& 5.5. Модел на Дебай за топлинния капацитет... 75
& 5.6. Топлинно разширение на твърдите тела... 78
& 5.7. Топлопроводност на твърдите тела... 82
& 5.8. Топене. Молекулно-кинетичен модел ... 89
& 5.9. Молекулно-кинетична теория на течното състояние... 95
Глава шеста. *Дифузия в твърдите тела*... 97
& 6.1. Дифузия в твърдите тела. Феноменологичен и микроскопичен подход при изучаване на дифузията ... 97
& 6.2. Механизми на дифузия... 99
& 6.3. Феноменологична теория. Закони на Фик... 100
& 6.4. Обобщена феноменологична теория. Формула на Айнщайн.Ефект на Киркендал 103
& 6.5. Микроскопична теория на дифузионните процеси ... 105
& 6.6. Микроскопичен подход при определяне на коефициента на дифузия... 108
Приложение 1... 112
Приложение 2... 113
Литература ... 115