

мостью. Этот тип твердых тел образуется из легких элементов средних групп периодической системы элементов Д. И. Менделеева.

Кроме перечисленных типов кристаллических твердых тел, существуют еще **молекулярные кристаллы**. К ним относится большинство твердых органических соединений, сухой лед, йод, парафин. Молекулярные решетки имеют также кристаллы многоатомных химических соединений (окислы фосфора, серный ангидрид). В узлах кристаллической решетки таких твердых тел расположены нейтральные молекулы.

Особое место среди твердых тел занимают **полупроводники**, к которым относятся окись и закись меди, окись цинка, селен, германий и др. По таким свойствам, как твердость, раскаляемость и структура решетки, полупроводники напоминают валентные кристаллы. Особые свойства полупроводников, которые будут подробно рассмотрены во втором томе курса, обеспечили им широкое применение в науке и технике.

Приведенная выше классификация кристаллических твердых тел до известной степени условна. Существует большое число твердых тел, свойства которых не позволяют отнести их к какому-либо из рассмотренных типов. Эти твердые тела занимают некоторые промежуточные положения между рассмотренными группами.

4. Одна из наиболее характерных особенностей монокристаллов состоит в их **анизотропии**, т. е. в различии их физических свойств (упругих, тепловых, электрических, оптических) по различным направлениям. Специально обработанные поликристаллические тела (например, прокатанный металл) также обнаруживают некоторую анизотропию.

5. Между формой кристаллов твердых тел и их химическим составом существует связь, лежащая в основе кристаллохимического анализа. Так, например, установлено, что структура ионных кристаллов определяется их химическим составом и соотношением ионных радиусов. Важную роль в развитии учения о симметрии кристаллов и разработке основ кристаллохимического анализа сыграли работы Е. С. Федорова. Им разработаны некоторые методы экспериментального изучения кристаллов, в частности созданы специальные гониометры для исследования структуры кристаллов.

В дальнейшем мы не будем интересоваться особенностями различных типов твердых тел и рассмотрим лишь их некоторые общие свойства.

§ 15.2. Тепловое расширение твердых тел

1. Опыт показывает, что с повышением температуры происходит расширение твердых тел, называемое тепловым расширением. Для характеристики этого явления вводят коэффициенты линейного и объемного расширения. Пусть l_0 — длина тела при температуре 0°C . Удлинение этого тела Δl при нагревании его до температуры $t^\circ\text{C}$ пропорционально первоначальной длине l_0 и температуре:

$$\Delta l = \alpha_l l_0 t, \quad (15.1)$$

где α_l — коэффициент линейного расширения, характеризующий относительное удлинение $\Delta l/l_0$, происходящее при нагревании тела на 1 К. Длина тела при температуре t

$$l = l_0 + \Delta l = l_0(1 + \alpha_l t) \quad (15.2)$$

Коэффициенты линейного расширения изотропных твердых тел в первом приближении зависят только от их материала и для большинства твердых тел имеют порядок $10^{-5} \div 10^{-4} \text{ К}^{-1}$. В действительности они несколько зависят от температуры.

В результате линейного расширения увеличивается объем тела. Оказывается, что в первом приближении объем V твердого тела возрастает пропорционально первой степени температуры:

$$V = V_0(1 + \alpha_v t), \quad (15.3)$$

где V_0 — объем тела при температуре 0°С , а α_v — коэффициент объемного расширения, характеризующий относительное увеличение объема, происходящее при нагревании тела на 1 К.

Легко показать, что между коэффициентами α_v и α_l изотропного тела существует следующая приближенная связь:

$$\alpha_v = 3\alpha_l. \quad (15.4)$$

2. Тепловое расширение твердых тел связано с характером зависимости сил притяжения и отталкивания между двумя соседними частицами от расстояния r между ними (см. § 13.1). Пусть r_0 — равновесное расстояние между соседними частицами. В произвольный момент времени действительное расстояние между ними

$$r = r_0 + x,$$

где x — взаимное смещение частиц из положения равновесия, обусловленное тепловыми колебаниями. Из рис. 13.2 видно, что в результате различной зависимости сил притяжения и отталкивания между частицами от расстояния r между ними кривая зависимости взаимной потенциальной энергии $W_{\text{п}}$ от r не является параболической вблизи точки $r = r_0$. Это значит, что силы, действующие в решетке, нельзя считать квазиупругими. Они зависят от смещения x частиц из положения равновесия не по закону $F_x = -kx$ (где k — коэффициент упругости), а содержат члены с x во второй и более высоких степенях. Чем больше амплитуда тепловых колебаний в кристаллической решетке, тем сильнее влияние этих нелинейных членов. Однако следует иметь в виду, что увеличение амплитуды колебаний при повышении температуры само по себе еще не означало бы расширения кристалла, если бы эти колебания были строго гармоническими. В самом деле, возрастание амплитуды гармонических колебаний двух соседних частиц твердого тела не привело бы к увеличению среднего расстояния между ними. Все дело в том, что колебания частиц твердого тела не являются гармоническими. В пер-

вом приближении можно считать, что на частицу действует возвращающая сила

$$F_x = -\kappa x + bx^2. \quad (15.5)$$

Первый член в формуле (15.5) представляет собой квазиупругую силу, которой соответствует потенциальная энергия $\frac{\kappa x^2}{2}$ гармонических колебаний. Отклонения от гармонического характера колебаний вызывает второй член (bx^2), за счет которого с повышением температуры происходит возрастание среднего расстояния между частицами твердого тела. Коэффициент b поэтому иногда называют коэффициентом ангармоничности. В случае равновесного состояния твердого тела все его частицы совершают колебания около узлов кристаллической решетки, положение которых с течением времени не изменяется. Поэтому для каждой частицы средняя величина действующей на нее силы равна нулю:

$$\langle F_x \rangle = 0.$$

Если бы колебания частиц были строго гармоническими ($F_x = -\kappa x$), то и среднее смещение частиц $\langle x \rangle = -\frac{1}{\kappa} \langle F_x \rangle$ также равнялось бы нулю, т. е. в среднем частицы находились бы на постоянном расстоянии r_0 друг от друга: $\langle r \rangle = r_0$.

Иначе обстоит дело в случае негармонических колебаний. Согласно (15.5), условие $\langle F_x \rangle = 0$ может быть представлено в следующем виде:

$$-\kappa \langle x \rangle + b \langle x^2 \rangle = 0,$$

или

$$\langle x \rangle = \frac{b}{\kappa} \langle x^2 \rangle. \quad (15.6)$$

Строгое вычисление среднего значения квадрата смещения частиц при тепловых колебаниях $\langle x^2 \rangle$ затруднительно. Однако эта задача сильно упрощается, если ограничиться случаем тепловых колебаний с малыми амплитудами. В самом деле, потенциальная энергия частицы, совершающей колебания под действием силы F :

$$\omega_n = - \int_0^x F_x dx = \int_x^0 (-\kappa x + bx^2) dx = \frac{\kappa x^2}{2} - \frac{bx^3}{3}.$$

В случае малых колебаний первый член правой части равенства значительно больше второго, так что с достаточной степенью точности можно считать, что

$$\omega_n = \frac{\kappa x^2}{2},$$

т. е. в первом приближении потенциальная энергия частицы обусловлена лишь квазиупругой силой — κx . В соответствии с законом равномерного распределения энергии по степеням свободы (см. § 11.5), среднее значение потенциальной энергии частиц твердого тела, совершающих тепловые колебания с одной степенью свободы, равно

$$\langle w_{\text{п}} \rangle = \frac{1}{2} kT,$$

где k — постоянная Больцмана, а T — абсолютная температура тела.

Таким образом,

$$\frac{\kappa \langle x^2 \rangle}{2} = \frac{1}{2} kT$$

или

$$\langle x^2 \rangle = \frac{k}{\kappa} T. \quad (15.7)$$

Подставив выражение (15.7) в (15.6), получим

$$\langle x \rangle = \frac{bk}{\kappa^2} T. \quad (15.8)$$

Формула (15.8) показывает, что вследствие негармоничности тепловых колебаний частиц твердого тела среднее расстояние между соседними частицами отличается от равновесного (r_0) на величину $\langle x \rangle$, пропорциональную абсолютной температуре тела. Это увеличение среднего расстояния между частицами твердого тела при его нагревании и является причиной линейного и объемного расширения тела.

Коэффициент линейного расширения α_l равен относительному изменению среднего расстояния между двумя частицами твердого тела при его нагревании на один градус:

$$\alpha_l = \frac{1}{r_0} \frac{d\langle x \rangle}{dT} = \frac{bk}{r_0 \kappa^2}. \quad (15.9)$$

Формула (15.9) дает значения коэффициентов α_l , которые по порядку величины совпадают с их значениями, полученными опытным путем. У анизотропных твердых тел величина коэффициента линейного расширения зависит от направления. Это приводит к изменению формы таких тел при нагревании.

3. Коэффициенты линейного расширения твердых тел, как уже упоминалось, очень невелики по величине. Несмотря на это, тепловое расширение твердых тел может вызвать очень большие напряжения, так как даже незначительные деформации этих тел требуют больших усилий. Поэтому в технике приходится учитывать и предотвращать последствия теплового расширения твердых тел. Так, например, рельсы укладывают с небольшими зазорами; концы мостовых ферм

укладывают на специальные катки; металлы для впайки в стекло подбирают так, чтобы коэффициенты линейного расширения металла и стекла были одинаковыми, и т. д. С другой стороны, в технике используют те усилия, которые связаны с тепловым расширением или сжатием твердых тел. Приведем несколько примеров. При горячей клепке ножка заклепки, остывая, укорачивается, и заклепка сжимает шов. При устройстве термографов (приборов, записывающих температуру) пользуются биметаллическими пластинками, которые состоят из двух наложенных друг на друга и спаянных между собой пластинок, изготовленных из металлов с различными коэффициентами линейного расширения. При нагревании биметаллическая пластинка изгибается в сторону металла с меньшим коэффициентом линейного расширения.

§ 15.3. Теплопроводность твердых тел

1. Хорошая теплопроводность — один из отличительных признаков металлов. У других типов твердых тел (например, у кристаллических диэлектриков) коэффициенты теплопроводности значительно меньше, чем у металлов. Опыты показали, что теплопроводность металлов тем больше, чем больше их электропроводность, поэтому естественно сделать вывод о том, что процесс теплопроводности в металлах в основном осуществляется за счет переноса энергии свободными электронами. Это явление описывается тем же уравнением Фурье, которое было установлено для теплопроводности газов (см. табл. 8). Коэффициент теплопроводности металлов K можно подсчитать по формуле:

$$K = \frac{1}{3} c_v \rho \langle \lambda \rangle \langle u \rangle,$$

где $\langle \lambda \rangle$ — средняя длина свободного пробега электронов, а $\langle u \rangle$ — средняя скорость их теплового движения. Считая, что свободные электроны в металле ведут себя подобно одноатомному газу, получаем:

$$c_v \rho = \frac{3}{2} k n_0,$$

где k — постоянная Больцмана, а n_0 — число свободных электронов в единице объема металла.

Помимо электронной теплопроводности, в металлах имеется также теплопроводность, осуществляемая кристаллической решеткой (решеточная теплопроводность). Однако она не играет существенной роли в общей теплопроводности металлов.

Теплопроводность большинства чистых металлов медленно уменьшается с повышением их температуры. Для сплавов обычно имеет место обратное явление.

2. Механизм теплопроводности кристаллических решеток твердых тел, не содержащих свободных электронов, качественно отличен от механизма теплопроводности металлов. Теплопроводность таких твер-