

§ 48. Тепловое движение в твердых телах

Независимо от природы сил, связывающих атомы твердого тела (валентные, кулоновские и т. д.), характер изменения этих сил с расстоянием r между центрами соседних атомов будет таким же, как и в жидкости и в реальном газе. При больших расстояниях между атомами (или другими элементами, составляющими кристаллическую решетку) преобладают силы притяжения, быстро убывающие с ростом r . При сближении атомов вплотную друг к другу начинает превалировать взаимное отталкивание электронных оболочек.

Общий вид зависимости сил и потенциальной энергии взаимодействия атомов от расстояния r вполне аналогичен картине, изображенной на рис. 3.2, а и б. При некотором значении $r = r_0$ силы

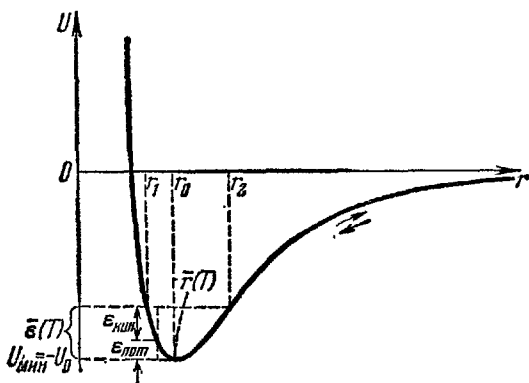


Рис. 3.54.

притяжения и отталкивания уравновешивают друг друга, а потенциальная энергия взаимодействия в этом положении равновесия имеет глубокий минимум $U_{\text{мин}} = -U_0$, как это изображено на рис. 3.54.

При абсолютном нуле температуры атомы твердого тела должны располагаться в этих определенных положениях равновесия при $r = r_0$, а с ростом температуры начинают колебаться около этих положений равновесия. Если обозначить среднюю энергию этого колебательного движения вдоль r через $\bar{\epsilon}(T)$ и отложить ее на графике рис. 3.54 вверх от значения $U_{\text{мин}}$, то уровень полной энергии $U_{\text{мин}} + \bar{\epsilon}(T)$ пересечет кривую потенциальной энергии $U(r)$ в двух крайних точках r_1 и r_2 , между которыми колеблется взаимное расстояние между атомами. На этом графике показано, как при промежуточных положениях $r_1 < r < r_2$ происходит непрерывный переход кинетической энергии колебательного движения $\epsilon_{\text{кин}}$ в потенциальную $\epsilon_{\text{пот}}$ и обратно. Этот схематический график позволяет

рассмотреть и проанализировать все основные термические характеристики твердых тел.

Теплоемкость. В § 33, гл. VIII, при анализе теплоемкости многоатомных молекул было показано (см. формулу (33.15)), что на одну колебательную степень свободы приходится средняя энергия теплового движения, равная

$$\bar{\epsilon}(T) = \bar{\epsilon}_{кин} + \bar{\epsilon}_{пот} = \frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT = kT. \quad (48.1)$$

Колеблющийся атом в твердом теле обладает тремя степенями свободы перемещения в пространстве, т. е. может участвовать одновременно в колебательных движениях по трем независимым направлениям. На килограмм-атом кристаллического вещества приходится N_0 атомов, и такая система обладает $3N_0$ колебательными степенями свободы *).

Поскольку все атомы кристалла взаимосвязаны, то движение одного из них вызовет движение и соседних. В результате в каждом из $3N_0$ типов колебательного движения будут принимать участие все атомы решетки и каждое колебание будет происходить со своей характерной частотой. При не слишком низкой температуре все эти степени свободы будут возбуждены одинаково и полная энергия теплового движения составит

$$E = 3N_0 \bar{\epsilon}(T) = 3N_0 kT = 3RT. \quad (48.2)$$

Отсюда количество теплоты, необходимое для нагревания одного килограмм-атома твердого тела на один градус, т. е. его теплоемкость, равно

$$C = \frac{dE}{dT} = 3R \approx 25 \text{ кДж/(кг-атом} \cdot \text{К)}. \quad (48.3)$$

Соотношение (48.3) было сначала установлено на опыте и носит название закона Дюлонга и Пти. В таком виде оно справедливо для одноатомных кристаллических решеток. Для более сложных решеток следует учитывать возможность колебаний и даже вращательных движений всех элементов решетки и внутренних движений в этих элементах.

Для пояснения этого рассчитаем теоретически удельную теплоемкость каменной соли. Для NaCl молекулярный вес $\mu = 23 + 35,5 = 58,5$ кг/кмоль. Следовательно, в 1 кг содержится $1/\mu = 0,0171$ кмоль NaCl. Однако в узлах решетки соли расположены не целые молекулы NaCl, а порознь ионы Na^+ и Cl^- , колеблющиеся независимо

*) Если быть абсолютно точным, то из этого огромного числа надо вычесть 3 поступательных и 3 вращательных степени свободы движения кристалла в целом, не принимающих участия в хаотическом тепловом движении.

друг от друга. Поэтому теплоемкость одного киломоля соли равна не 25 кДж/К, а вдвое больше. Следовательно, $C_{уд} = 0,0171 \text{ кмоль/кг} \times 50 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{К)} = 0,85 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)}$ в хорошем соответствии с экспериментом.

С понижением температуры, вследствие квантовых эффектов начинается постепенное «вымерзание» колебательных степеней свободы (см. § 33), и теплоемкость твердых тел постепенно уменьшается, стремясь к нулю при $T \rightarrow 0$, как это изображено на рис. 3.55.

Тепловое расширение. Возрастание амплитуды тепловых колебаний атомов является причиной расширения тел при нагревании. Из графика рис. 3.54 видно, что вследствие несимметричности кривой $U(r)$ среднее расстояние между соседними атомами при данной температуре $\bar{r} = (r_1 + r_2)/2$ больше r_0 и возрастает с ростом T . Относительное удлинение тела растет примерно пропорционально T :

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{\bar{r} - r_0}{r_0} \approx \alpha T, \quad (48.4)$$

где α — так называемый коэффициент линейного расширения твердого тела, имеющий обычно порядок 10^{-5} К^{-1} .

Для анизотропных кристаллов потенциальные кривые взаимодействия с соседями $U(r)$ по разным направлениям различны. Различны в этом случае и значения взаимных расстояний, и коэффициенты линейного расширения по разным направлениям.

Хаотичность теплового движения и дефекты кристаллической решетки. Величина $\bar{\epsilon}(T)$ представляет собой лишь среднюю энергию теплового движения, приходящуюся на одну степень свободы. Хаотичность теплового движения в твердом теле проявляется в том, что энергия колебаний на одних связях больше, а на других меньше средней, а для данной связи не остается постоянной. Время от времени на данной связи собирается энергия U_0 , достаточная для ее разрыва и удаления атома из своего положения равновесия $r = r_0$ на бесконечность. Вероятность того, что такой разрыв произойдет за время одного периода колебаний τ_0 , в соответствии с законом Больцмана (21.16) составляет

$$w_i = e^{-\frac{U_0}{kT}}. \quad (48.5)$$

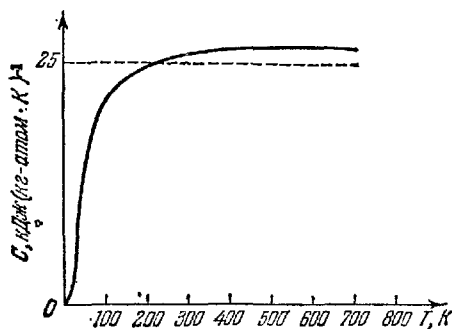


Рис. 3.55.

Обратная величина $\frac{1}{w_i} = N_i = \frac{U_0}{e^{kT}}$ представляет собой среднее число колебаний, спустя которое атом сорвется из своего положения равновесия. Следовательно, среднее «время жизни» атома в положении равновесия составляет

$$\tau = \tau_0 N_i = \tau_0 \frac{U_0}{e^{kT}}. \quad (48.6)$$

Сорванный атом попадает в межузловое пространство и медленно перемещается далее. Образовавшаяся при этом «дырка» (вакансия) в кристаллической решетке может также перемещаться за счет перескока в нее соседнего атома, как все это показано на рис. 3.45. При «встрече» сорванного из своего равновесного положения атома с вакансией они рекомбинируют, т. е. атом занимает нормальное положение и вакансия исчезает. В результате в кристалле устанавливается динамическое равновесие противоположных процессов «внутренней диссоциации» и «рекомбинации» (показанных на рис. 3.54 условно длинными стрелками) и среднее относительное число существующих в данный момент дефектов определяется соотношением (48.5).

Эта картина внешне похожа на характер теплового движения молекул в жидкости, описанного в § 45. Разница состоит в том, что жидкость за сорванной из своего положения временного равновесия молекулой смыкается и эти положения равновесия не постоянны в пространстве. В кристалле же, несмотря на наличие постоянно возникающих и рекомбинирующих дефектов, сохраняется дальний порядок, т. е. размещение устойчивых положений равновесия атомов — узлов кристаллической решетки в пространстве.

Изображенные на рис. 3.45 случаи сорванных атомов и вакансий не являются единственными типами дефектов, возникающих вследствие теплового движения. Так, в ионных кристаллах подобными точечными дефектами могут являться и ионы, сидящие в тех узлах, где положено находиться ионам противоположного знака.

Целый ряд дефектов в реальном кристалле возникает и в процессе его образования при кристаллизации. Даже в очень чистых условиях кристаллизующееся тело захватывает отдельные атомы примесей, имеющих в расплаве или в растворе. Эти атомы могут располагаться как в межузловом пространстве, так и замещать атомы основного вещества в узлах кристаллической решетки, создавая локальные искажения последней.

Помимо точечных дефектов в процессе образования и роста кристалла могут возникать и линейные — так называемые дислокации и т. д. Классический пример такой дислокации показан на рис. 3.56,

когда на некотором участке отсутствует часть плоскости с атомами, перпендикулярная чертежу, что привело к искажению решетки по обе стороны отсутствующей плоскости. Отмеченный на этом рисунке крестиком дефект представляет собой целую линию отсутствующих атомов, перпендикулярную плоскости чертежа.

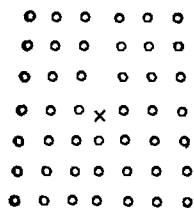


Рис. 3.56.

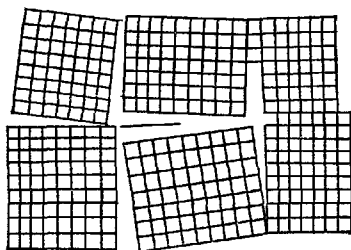


Рис. 3.57.

В процессе роста кристаллов возможно образование и более сложных винтовых дислокаций. Благодаря случайностям в процессе роста на образовавшейся грани направление осаждения следующих атомов может несколько измениться и возникают блочные структуры, схематически изображенные на рис. 3.57. В результате реальный кристалл как бы пронизан паутиной сетью различных нарушений. Классический же дальний порядок сохраняется лишь в промежутках между этими нарушениями, которые, правда, относительно велики и имеют линейную протяженность от 10^3 до 10^6 атомов.

Тепловое движение воздействует и на все эти более сложные, не точечные дефекты кристаллической решетки. В результате хаотичности этого движения они перемещаются, деформируются, размножаются или зарастают. При определенных условиях удается выращивать тонкие и длинные нитевидные кристаллы, почти свободные от этих дефектов («усы»). Современные методы исследования позволяют исследовать, количественно измерять и наблюдать эти дефекты. Так на рис. 3.58 показана микрофотография поверхности монокристалла сурьмы, на которой видны вытравленные следы от выходящих на эту поверхность дислокаций.



Рис. 3.58.