

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
ИНСТИТУТ МЕХАНИКИ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ
им. В. А. БЕЛОГО

В.А. Гольдаде, Л.С. Пинчук

**ФИЗИКА
КОНДЕНСИРОВАННОГО
СОСТОЯНИЯ**

Под редакцией члена-корреспондента
Национальной академии наук Беларуси
Н. К. Мышкина

Минск
«Белорусская наука»
2009

Гольдаде, В.А. Физика конденсированного состояния / В. А. Гольдаде, Л. С. Папукус; под ред. Н. К. Мышкина. – Минск : Белорус. наука, 2009. – 000 с. – ISBN

В книге изложены основные разделы физики конденсированного состояния. На основании понятий дальнего и ближнего порядков рассмотрены структура вещества в твердом и жидком состояниях. Изложены основы зонной теории твердых тел и квантово-механический подход к изучению структуры и свойств конденсированных сред. Описаны основные свойства конденсированных тел (механические, электрические, магнитные, оптические), термодинамика и явления переноса, взаимодействие излучений с веществом. Рассмотрен особый тип конденсированных тел – полимеры, демонстрирующие многообразие надмолекулярных структур, специфические физические состояния и реологические механизмы проявления механических свойств. Описаны методы экспериментального изучения конденсированных сред. Книга содержит большую совокупность физических терминов, включающую практически всю номенклатуру понятий физики конденсированного состояния.

Предназначена главным образом для аспирантов и студентов, специализирующихся в физике конденсированных сред. Она будет полезна при изучении курсов общей физики, физики магнетизма, оптики, физики полупроводников и диэлектриков.

Табл. 95. Ил. 275. Библиогр.: 32 назв.

Рецензенты:

доктор технических наук профессор В. П. Гольцман,
доктор технических наук профессор В. А. Рудницкий

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	9
Введение	11
Глава 1. Структура вещества	16
1.1. Атом	17
1.1.1. Общая характеристика строения атома	17
1.1.2. Энергия атома и ее квантование	19
1.1.3. Квантовые состояния атома водорода	21
1.1.4. Электронные оболочки и электронные конфигурации однородных атомов	23
1.1.5. Атомные спектры	26
1.1.6. Химические и физические свойства атома	28
1.2. Молекулы	30
1.2.1. Химическая связь	30
1.2.2. Энергия связи атомов	33
1.2.3. Классификация связей	35
1.2.4. Структура молекул	42
1.2.5. Внутренняя энергия молекулы	45
1.2.6. Молекулярные спектры	48
1.2.7. Свойства молекул	50
1.3. Конденсированное тело	52
1.3.1. Фазовое состояние вещества	52
1.3.2. Упорядоченность конденсированного состояния	54
Глава 2. Жидкость	58
2.1. Структура и свойства	59
2.1.1. Ближний порядок	59
2.1.2. Движение частиц	61
2.1.3. Смешивание и текучесть	64
2.1.4. Капилляр	67
2.1.5. Механические свойства	70
2.2. Статистическая теория жидкостей	72
2.2.1. Классификация жидкостей	73
2.2.2. Функции распределения	74
2.3. Особые типы жидкостей	77
2.3.1. Растворы и расплавы	78
2.3.2. Жидкие кристаллы	81
2.3.3. Квантовые жидкости	85
2.3.4. Дисперсные жидкие системы	86
Глава 3. Твердое тело	91
3.1. Кристаллическая структура	92
3.1.1. Симметрия кристаллов	92
3.1.2. Кристаллическая решетка	96

3.1.3. Кристаллографические обозначения.....	99
3.1.4. Обратная решетка.....	101
3.1.5. Геометрическая модель.....	103
3.1.6. Колебания кристаллической решетки.....	106
3.1.7. Дефекты в кристаллах.....	110
3.1.8. Типы кристаллов.....	118
3.1.9. Домены.....	123
3.2. Стеклообразование и аморфное состояние.....	126
3.2.1. Терминология и классификация.....	126
3.2.2. Стекло.....	130
3.2.3. Аморфные металлы.....	133
3.2.4. Аморфные и стеклообразные полупроводники.....	135
3.2.5. Аморфные магнетики.....	137
3.3. Квантовые представления в физике твердого тела.....	138
3.3.1. Конденсат квазикристаллов.....	138
3.3.2. Типы квазикристаллов.....	141
3.3.3. Взаимодействие и движение частиц в твердом теле.....	144
Глава 4. Полимеры.....	148
4.1. Классификация.....	149
4.2. Статистическая физика макромолекул.....	154
4.3. Молекулярно-массовое распределение.....	158
4.4. Надмолекулярная структура.....	159
4.5. Вязкоупругие, высокоэластические и стеклообразные состояния.....	164
4.6. Реология полимеров.....	168
4.6.1. Вязкоупругость.....	168
4.6.2. Релаксация.....	173
4.6.3. Модели механической релаксации.....	176
4.7. Ориентированное состояние полимеров.....	178
Глава 5. Зонная теория твердых тел.....	182
5.1. Квантово-механические предельные зонной теории.....	182
5.1.1. Корпускулярно-волновой дуализм.....	182
5.1.2. Волновые функции и уравнение Шрёдингера.....	184
5.2. Зоны Бриллюэна.....	187
5.3. Поверхность и энергия Ферми.....	190
5.4. Энергетический спектр электронов в кристалле.....	192
5.4.1. Одномерная модель электронных зон.....	192
5.4.2. Заполнение зон электронами в идеальном кристалле.....	194
5.4.3. Эффективная масса электрона.....	197
5.4.4. Примесные уровни и полупроводящие состояния.....	200
5.5. Энергетический спектр неидеальных твердых тел.....	204
5.5.1. Плотность состояний.....	204
5.5.2. Границы применимости зонной теории.....	207
Глава 6. Термодинамика и фазовые переходы.....	210
6.1. Основные понятия.....	211
6.1.1. Термодинамическая система.....	211

6.1.2. Термодинамическое равновесие	212
6.1.3. Правило фаз Гиббса	213
6.1.4. Термодинамические потенциалы	215
6.1.5. Основные термодинамические законы	219
6.2. Фазовые переходы	221
6.2.1. Фазовый переход первого рода	221
6.2.2. Фазовый переход второго рода	222
6.2.3. Диаграмма состояния	224
6.3. Системы полимер-растворитель	228
6.3.1. Совместимость полимеров и растворителей	228
6.3.2. Растворы полимеров	230
6.3.3. Равновесие фаз в системах полимер-растворитель	233
6.3.4. Студия полимеров	235
6.3.5. Гельобразование	237
6.5.5. Пластификация	238
6.4. Термодинамика полимерных сеток	241
6.4.1. Структура и свойства полимерных сеток	242
6.4.2. Уравнение состояния полимерных сеток	245
Глава 7. Явления переноса	250
7.1. Феноменологическая теория	250
7.2. Диффузия	254
7.2.1. Термодинамика	255
7.2.2. Диффузия в жидкостях	257
7.2.3. Диффузия в твердых телах	259
7.2.4. Значение диффузионных процессов	263
7.3. Перенос зарядов и излучения	266
7.4. Теплопроводность	274
7.5. Вязкость	280
7.5.1. Вязкость жидкостей	280
7.5.2. Внутреннее трение	283
Глава 8. Механические свойства твердых тел	286
8.1. Основные термины	287
8.2. Уругость	291
8.3. Пластичность	296
8.4. Прочность	300
8.4.1. Физическая природа прочности	300
8.4.2. Показатели прочности	303
8.4.3. Длительная прочность	307
8.4.4. Усталость	310
8.5. Твердость	313
8.6. Трибологические свойства	315
Глава 9. Электрические свойства конденсированных сред	323
9.1. Электропроводность	324
9.2. Поляризация	326

9.2.1. Основные понятия	326
9.2.2. Механизмы полярization	328
9.3. Проводники	334
9.3.1. Металлы	335
9.3.2. Электролиты	339
9.4. Полупроводники	345
9.4.1. Классификация	345
9.4.2. Зонная структура	347
9.4.3. Собственная и дримесная проводимость	349
9.4.4. Контактные явления	355
9.5. Диэлектрики	359
9.5.1. Механизмы проводимости	359
9.5.2. Полярization диэлектрика в отсутствие внешнего электрического поля	364
9.5.3. Электреты	369
9.6. Гальваномагнитные явления	375
9.6.1. Эффект Холла	376
9.6.2. Магнеторезистивный эффект	377
9.7. Сверхпроводимость	379
9.7.1. Эксперимент и модели	379
9.7.2. Эффект Джозефсона	383
Глава 10. Магнитные свойства конденсированных сред	386
10.1. Терминология	387
10.2. Магнитные микрочастицы	389
10.3. Магнетики	392
10.3.1. Диамагнетизм	393
10.3.2. Парамагнетизм	396
10.3.3. Ферромагнетизм	399
10.3.4. Антиферромагнетизм	405
10.3.5. Ферримагнетизм	410
10.4. Доменичная структура магнетиков	414
10.5. Магнитная релаксация	419
10.6. Магнитострикция	422
10.7. Магнетики в науке и технике	425
Глава 11. Взаимодействие излучения с конденсированными средами	430
11.1. Электромагнитное излучение	431
11.1.1. Распространение электромагнитных волн	431
11.1.2. Дипольное электромагнитного излучения	439
11.2. Оптические свойства конденсированных тел	446
11.2.1. Взаимодействие света с веществом	446
11.2.2. Поглощение света	448
11.2.3. Рассеяние света	453
11.2.4. Феноэффект	459
11.2.5. Доминисценция	464
11.2.6. Тормозное излучение	468
11.2.7. Излучение Черенкова–Вавилова	469

11.2.8. Эффект Комптона.....	471
11.2.9. Фотохимическое и механическое действие света.....	473
11.3. Основы квантовой электроники.....	477
11.3.1. Стоянное и вынужденное излучения.....	477
11.3.2. Оптические квантовые генераторы.....	479
11.3.3. Применение лазеров.....	482
11.4. СВЧ излучение.....	486
11.4.1. Механизмы поглощения СВЧ излучения.....	487
11.4.2. Материалы и керамика – восприимчива СВЧ излучения.....	491
11.5. Радиоволновое излучение.....	493
11.5.1. Взаимодействие с веществом.....	494
11.5.2. Дозы.....	497
11.5.3. Модифицирующие материалы.....	500
11.6. Звук.....	505
11.6.1. Упругие волны.....	505
11.6.2. Ультразвук.....	508
11.6.3. Гиперзвук.....	511
Глава 12. Поверхностные явления.....	515
12.1. Поверхность.....	516
12.2. Адсорбция.....	522
12.2.1. Статика адсорбции.....	524
12.2.2. Кинетика адсорбции.....	527
12.3. Смачивание и растекание.....	529
12.4. Капиллярные явления.....	533
12.5. Испарение и конденсация.....	538
12.6. Адапция.....	542
12.7. Наноструктуры.....	547
Глава 13. Методы изучения конденсированных сред.....	556
13.1. Микроскопия.....	557
13.1.1. Оптическая микроскопия.....	557
13.1.2. Электронная микроскопия.....	562
13.1.3. Другие методы микроскопии.....	568
13.2. Рентгеновские методы исследования.....	571
13.2.1. Рентгеновская микроскопия.....	571
13.2.2. Рентгеновская спектроскопия.....	574
13.2.3. Рентгеновский структурный анализ.....	577
13.2.4. Рентгеновский фазовый анализ.....	582
13.3. Спектральный анализ.....	582
13.3.1. Радиоспектроскопия, ЯМР, ЭПР.....	583
13.3.2. Субмиллиметровая спектроскопия.....	589
13.3.3. Инфракрасная спектроскопия.....	592
13.3.4. Ультрафиолетовая спектроскопия.....	595
13.3.5. Лазерная спектроскопия.....	597
13.3.6. Масс-спектрометрия.....	599
13.3.7. Мёсбауэровская спектроскопия.....	601
13.3.8. Электроннография.....	604

13.3.9. Нейтронграфия	606
13.4. Поляризационный анализ	608
13.4.1. Поляризатор	609
13.4.2. Поляризационные приборы	611
13.4.3. Поляризационно-оптический метод	614
13.4.4. Поляриметрия	616
13.5. Магнитометрия	618
13.5.1. Индукционные магнитометры	618
13.5.2. Квадратные магнитометры	620
13.5.3. Магнитооптические и гальваномагнитные магнитометры	622
13.5.4. Магнитные экраны	624
13.5.5. Наблюдение магнитной доменной структуры	625
13.6. Специфические методы исследования полимеров	627
13.6.1. Осмометрия	629
13.6.2. Термодилатометрия	630
13.6.3. Вискозиметрия	631
13.6.4. Двойное лучепреломление	633
13.6.5. Температуры стеклования и кристаллизации	635
13.6.6. Степень кристалличности	638
13.6.7. Дилатометрия	640
13.6.8. Термомеханические методы	642
Заключение	645
Литература	647

ПРЕДИСЛОВИЕ

Необходимость в этой книге вызвана тем, что в 2000 г. произошло изменение номенклатуры специальностей научных работников Российской Федерации и Республики Беларусь: специальности «Физика твердого тела», «Физика полимеров» и «Кристаллография, физика кристаллов» были объединены в единую специальность 01.04.07 «Физика конденсированного состояния». Ситуация была усугублена тем, что последние учебники и учебные пособия по прежним специальностям датированы 70–90-ми годами прошлого века и лишь по физике твердого тела учебные пособия регулярно возобновляются. По объединенной специальности до настоящего времени нет монографий и учебников на русском языке. Их создание требует определенной переосмысления исходных разделов физики и соединения на базе представлений о ближнем и дальнем порядке физических механизмов реагирования жидкости и твердого тела на воздействия внешних сил и физических полей.

Изложение нового предмета исследования предполагает определенный баланс между физико-математическим и техническим трактованиями закономерностей физики конденсированных сред. В этой книге основы физики конденсированного состояния изложены применительно к техническим наукам. Это значит, что физические модели и физико-математическое описание конденсированных тел приведены в связи с прикладными аспектами их применения в материаловедении, технологии переработки материалов, в том числе полимерных, в методологии экспериментального исследования материалов и технических изделий.

К достоинствам книги следует отнести законченные формулировки физических терминов, базирующихся на современных представленных отечественных наук; использование большой совокупности таких терминов, включающей практически всю номенклатуру понятий физики конденсированного состояния; в кратком и точном разъяснении специальных понятий и терминов, относящихся к смежным областям науки; наличие обширного справочного материала по свойствам конденсированных тел. В книге отражена концепция авторов, касающаяся изложения предмета исследования, которая выразилась в удачно выбранной последовательности раскрытия фундаментальных законов и теорий физики. Содержание построено так, что все основные понятия упоминаются в тексте только после того, как даны их определения. Личная позиция авторов при описании физических явлений нашла отражение в оригинальной трактовке понятий

«аморфное» и «некристаллическое» состояния, механизмов электрической поляризации диэлектриков, физико-химических основ нанотехнологий, определенных фундаментальными законами поверхностных явлений, и др. В книге упомянуто несколько сотен ученых, создавших основы современной физики. Это сделано в лучших традициях исторической хронологии науки. В результате в сравнительно небольшом по объему издании сконцентрирован огромный массив информации по фундаментальным законам и теориям физики конденсированного состояния. Благодаря этому настоящая монография может стать настольной книгой для исследователей, работающих в узких областях физики.

Авторы книги В.А. Гольдаде и Л.С. Пинчук известны в кругу специалистов физических наук как исследователи, эффективно работающие в области экстремного состояния конденсированных сред. Им обнаружен и объяснен феномен, получивший название «металлополимерный электрет», разработаны его многочисленные приложения в герметологии, триботехнике, системах защиты от коррозии. Результаты изучения композиционных систем полимер-жидкость привели к созданию пластинок противокоррозионного назначения, содержащих ингибиторы коррозии. Расплавление расплавов полимеров газовыми потоками реактивно в широкой гамме фильтрующих материалов – источников электрического и магнитного полей. Целевое применение физики конденсированных сред к методологии создания эндопротезов суставов обусловило разработку искусственного хряща и оригинальных методов хондропротекции. Эти результаты опубликованы ими в монографиях, напечатанных на английском языке издательствами «Kluwer Academic Publishers», «Springer-Verlag», «Elsevier» и широко цитируемых в научной литературе.

Надеюсь, что книга с интересом будет воспринята научной общес-венностью стран СНГ и читателями, интересующимися актуальными проблемами современной физики.

Член корреспондент НАН Беларуси,
доктор технических наук,
профессор Н.К. Мильков

ВВЕДЕНИЕ

Физика изучает простейшие, но наиболее общие свойства и законы движения объектов материального мира. Вследствие этой общности все явления природы проявляют физические свойства. Понятия и законы физики лежат в основе естествознания. Несмотря на то что физика давно (в XVII в.) выделилась из общей науки о природе, ее границы с другими естественными науками в значительной мере условны и меняются с течением времени.

Физика – в основном экспериментальная наука: ее законы базируются на фактах, установленных опытным путем. Эти законы представляют собой строго определенные количественные отношения, сформулированные языком математики. Различают экспериментальную и теоретическую физику. Предметом экспериментальной физики являются опыты, проводимые для обнаружения новых фактов и для проверки открытых физических законов. Цель теоретической физики состоит в формулировке общих законов природы, объяснении конкретных явлений на основе этих законов и в предсказании новых явлений.

В соответствии с многообразием исследуемых форм движения материю физику подразделяют на ряд дисциплин, в той или иной мере связанных друг с другом. По критерию фазового состояния изучаемых объектов различают физику твердых, жидких и газообразных тел, а также физику плазмы. С конца XX в. в качестве самостоятельного раздела все чаще выделяют физику конденсированного состояния. Лауреат Нобелевской премии Ж. И. Алферов считает, что в течение нескольких следующих десятилетий именно физика конденсированного состояния будет задавать тон как в теоретических, так и в практических приложениях.

Конденсированное состояние вещества (конденсированное тело) – понятие, объединяющее твердые тела и жидкости в противопоставлении им газу. Атомные частицы (атомы, молекулы, ионы) в конденсированном теле связаны между собой. Средней энергии теплового движения частиц не хватает на самопроизвольный разрыв связи, поэтому конденсированное тело сохраняет свой объем. Мерай связи атомных частиц служит теплота испарения для жидкости и теплота возгонки в твердом теле. Переход вещества из газообразного в конденсированное состояние происходит в результате конденсации.

Физика конденсированного состояния – наука о строении, свойствах и структуре конденсированных тел и их возбудителей, а также о про-

исходящих в них фазовых переходах и других физических явлениях. К числу последних относят тепловые процессы, электромагнитные явления, гравитационные, сильные и слабые взаимодействия. Их изучают на микроуровне в феноменологических (описательных) теориях и на макроуровне в статистических теориях множества частиц. Общность закономерностей колебательных процессов в твердом теле и жидкостях обуславливает плодотворность применения к последним теории колебаний и волн, в которой механические, акустические, электрические и оптические колебания и волны рассматривают с единой точки зрения.

Современная физика конденсированного состояния оперирует немногими фундаментальными законами и фундаментальными теориями, охватывающими все разделы физики. Эти теории представляют собой приближенное, но наиболее полное в настоящее время отображение существующих в природе форм движения материи. Нобелевский лауреат А. М. Прохоров относит к ним следующие теории.

Классическая механика Ньютона. Фундаментальное значение для физики имело введение Ньютоном понятия *состояния* как обобщенной количественной характеристики движения. Состояние механической системы полностью определяется координатами и импульсами всех образующих систему тел. Несмотря на ограниченную область применения, ньютоновская механика была и остается фундаментом современной физики.

Механика сплошных сред рассматривает все вещества как непрерывные среды. Вместо координат и импульсов частиц состояние системы характеризуют функциями координат и времени: плотностью, давлением и скоростью. При решении задач гидродинамики вязкой жидкости учитывают влияние сил трения и теплопроводности, которые приводят к диссипации механической энергии. Существование тепловых процессов при таком течении приводит к тому, что механика сплошных сред перестает быть «чистой» механикой. Движение электропроводных жидкостей является предметом исследования *магнитной гидродинамики*. Колебания сплошной среды и распространение в ней волн изучаются в акустике.

Термодинамика базируется на двух концепциях: законе сохранения энергии и необратимости макроскопических процессов. Они позволили ввести новые функции состояний – внутреннюю энергию и энтропию. Основными величинами, задающими состояние термодинамической системы (термодинамическими параметрами), являются давление, объем и температура. В классической термодинамике, изучающей состояния теплового равновесия, время не входит явно в основные уравнения состояния. Термодинамика неравновесных процессов определяет состояние системы через плотность, давление, температуру, энтропию и другие локальные термодинамические параметры, которые рассматриваются как функции координат и времени.

Статистическая физика, или *статистическая механика*, в классическом варианте использует в качестве характеристик системы не координаты и импульсы частицы, а функцию распределения частиц по координатам и импульсам. Эта функция имеет смысл вероятности обнаружения частицы с наблюдаемыми (в малых интервалах) координатами и импульсами в данный момент времени. Функция распределения позволяет вычислять средние значения плотностей вещества, потоков энергии, импульса, а также их отклонения от средних значений (флуктуации).

Процессы в системах, выведенных из состояния термодинамического равновесия, необратимы. Они подчиняются теории неравновесных процессов, которая является частью *физической химии*.

Электродинамика. Состояние электромагнитного поля в теории Максвелла характеризуют двумя векторами – функциями координат и времени: напряженностью электрического поля E и магнитной индукцией B . Эволюцию электромагнитного поля описывают системой линейных дифференциальных уравнений, связывающих векторы E и B с вспомогательными векторами электрической индукции D и напряженности магнитного поля H . Элементарные электромагнитные процессы подчиняются уравнениям Лоренца–Маквелла, которые связывают движение отдельных заряженных частиц с создаваемым ими электромагнитным полем.

Специальная теория относительности. Релятивистская механика. Теория относительности – физическая теория о пространстве и времени при отсутствии полей тяготения. В ее основе лежат два постулата: 1) принцип относительности и 2) независимость скорости света от движения источника. Из них вытекают формулы Лоренца – преобразования координат и времени при переходе от одной инерциальной системы к другой. Законы механики Ньютона перестают быть справедливыми при больших скоростях движения. Найдены релятивистские уравнения движения, обобщающие уравнения движения механики Ньютона. Законы теории относительности определяют преобразования не только координат и времени, но и любой физической величины при переходе от одной инерциальной системы отсчета к другой.

Общая теория относительности (теория тяготения). На протяжении более 200 лет теория гравитации, сформулированная Ньютоном, существовала без изменений. В 1920-е годы классическая теория тяготения была революционным образом преобразована Эйнштейном. Он по-новому интерпретировал установленный Галилеем факт равенства гравитационной и инертной масс: тяготение одинаковым образом искривляет пути всех тел, поэтому его можно рассматривать как искривление пространства и времени. Эволюция состояния описывается волновыми уравнениями Эйнштейна для гравитационного поля. В общем виде эти уравнения не решены. В современной теории элементарных частиц слабые гравитационные силы не учитываются. Их роль становится решающей при взаимо-

действию тел космических размеров. Они определяют структуру и эволюцию Вселенной.

Квантовая механика характеризует состояние микрообъекта с помощью волновой функции ψ . Последняя имеет статистический смысл – представляет собой амплитуду вероятности; квадрат ее модуля $|\psi|^2$ есть плотность вероятности нахождения частицы в данном состоянии. Статистические распределения ψ по координатам и импульсам не являются независимыми, поэтому координата и импульс частицы не могут иметь одновременно точных значений (*принцип неопределенности Гейзенберга*).

В квантовой механике момент импульса и энергии движения частицы в ограниченной области пространства могут принимать лишь ряд дискретных значений. Возможные значения физических величин являются собственными значениями *операторов*, которые соответствуют каждой физической величине (оператор – математическое понятие, описывающее соответствие между элементами двух множеств X и Y , относящее каждому элементу x из X некоторый элемент y из Y).

С помощью квантовой механики построена теория атомов, вскрыта квантовая физический смысл периодической системы элементов Менделеева, объяснена природа химической связи, заложены основы теории твердого тела, построена квантовая теория рассеяния.

Квантовая статистика описывает поведение макроскопических объектов в том случае, когда классическая механика неприменима для описания движения составляющих их частей. Математический аппарат квантовой статистики существенно отличается от аппарата классической статистики, так как некоторые параметры микрообъектов могут принимать дискретные значения. Тем не менее содержание статистической теории равновесных состояний не претерпело глубоких изменений. Был выдвинут лишь один новый фундаментальный квантово-механический принцип – принцип тождественности одинаковых частиц: при перестановке одинаковых (имеющих одинаковые физические свойства) частиц состояние системы не меняется.

Квантовая статистика сыграла большую роль в построении физики твердого тела. *Зонная теория* позволила объяснить деление твердых тел на проводники, полупроводники и диэлектрики. Получило объяснение явление ферромагнетизма и антиферромагнетизма, создана *теория сверхпроводимости*, объяснено явление *сверхтекучести* жидкого гелия.

Квантовая теория поля (КТП) распространяет квантовые принципы на системы с бесконечным числом степеней свободы (физические поля) и описание процессов с рождением и превращением частиц. КТП наиболее полно отражает фундаментальное свойство природы – корпускулярно-волновой дуализм.

В КТП для характеристики частиц используют понятие квантованных полей. Движение частиц описывают с помощью совокупности операторов

рождения и уничтожения частиц в разных квантовых состояниях. Взаимодействие квантованных полей обуславливает процессы испускания, поглощения и превращения частиц. Любой процесс в КТП – это уничтожение одних частиц в определенных состояниях и появление других в новых состояниях.

КТП является основой для описания фундаментальных взаимодействий природы: электромагнитных, сильных и слабых. Методы КТП нашли применение в теории твердого тела и теории ядра.

Принципы симметрии и законы сохранения. Симметрия законов физики относительно некоторого преобразования означает, что они не меняются при проведении этого преобразования. Если теория какого-либо физического явления еще не создана, открытые экспериментально закономерности симметрии играют эвристическую роль при построении новой теории. Существуют общие симметрии, справедливые для всех физических законов и видов взаимодействий, а также приближенные симметрии, область выполнения которых ограничена. Таким образом, принципы симметрии находятся на разных иерархических уровнях.

Симметрии подразделяют на пространственно-временные (геометрические) и внутренние, которые описывают свойства элементарных частиц. Для всех типов взаимодействий справедливы симметрии законов физики относительно двух непрерывных пространственно-временных преобразований: 1) сдвига и поворота физической системы как целого в пространстве; 2) сдвига во времени, т.е. изменение начала отсчета времени. Инвариантность (неизменность) всех физических законов относительно этих преобразований означает однородность и изотропность пространства, а также однородность времени.

Целью настоящего пособия является краткое изложение предмета физики конденсированного состояния с использованием представлений и терминологии фундаментальных физических теорий.

Актуальным прикладным направлением физики конденсированного состояния является решение следующих задач:

- создание сверхматериалов, показатели свойств которых приближаются к теоретическим пределам;
- разработка «умных» материалов, реагирующих на изменение условий эксплуатации трансформацией структуры и коррекцией свойств;
- развитие представлений трибофизики на базе последних достижений фундаментальных физических теорий;
- разработка новых подходов к прогнозированию свойств материалов, эксплуатируемых в физических полях;
- поиск новых принципов компьютерного моделирования материалов на базе фундаментальных физических теорий.

При решении этих задач реализуется связь физики конденсированного состояния и технических наук.

Глава 1

СТРУКТУРА ВЕЩЕСТВА

Представление об атомном строении материи возникло в V–III вв. до н.э. в Древней Греции. Демокритом и Эпикур высказаны идеи о существовании атомов как мельчайших неделимых частиц материи. В период становления естественных наук (XVII–XVIII вв.) атомистические представления развивали немецкий астроном И. Кеплер (J. Kepler), французский математик и астроном П. Гассенди (P. Gassendi), французский философ, физик и математик Р. Декарт (R. Descartes), английский физик и химик, один из учредителей Лондонского королевского общества Р. Бойль (R. Boyle), английский математик, механик, физик и астроном, президент Лондонского королевского общества И. Ньютон (I. Newton), первый русский учёный-естествоиспытатель мирового значения М.В. Ломоносов, родившийся в Далекой физик, математик и астроном Р. Воиконом (R. Voikońić). Эти представления носили синтетический характер, а лишь в конце XVIII – начале XIX вв. экспериментальные исследования вещества привели к созданию атомистических теорий.

Понятие молекулы возникло в XVIII в. и со становлением термодинамики (XIX в.) получило широкое распространение. Существование молекул экспериментально подтвердил французский физик Ж. Перрен (J. Perrin) при изучении броуновского движения (1906 г.). К середине XIX в. были четко определены понятия атома и молекулы (итальянский химик С. Канниццаро (S. Cannizzaro)), а в 1869 г. выдающийся русский химик Д.И. Менделеев открыл периодический закон химических элементов. Эти представления уступили немецкого физика, одного из основателей термодинамики Р. Клаузиуса (R. Clausius), английского физика Дж. Максвелла (J.C. Maxwell), австрийского физика Л. Больцмана (L. Boltzmann), американского физика Дж.У. Гиббса (J.W. Gibbs) составили во второй половине XIX в. основу статистической физики.

Возникновение современной атомной физики связано с открытием электрома (1897 г.) и радиоактивности (1896 г.). Важными этапами в развитии теории радиоактивности стали открытие австрийским физиком нобелевским лауреатом Э. Резерфордом (E. Rutherford) в 1911 г. атомного ядра и предложенный датским физиком, тоже нобелевским лауреатом Н. Бором (N.J.D. Bohr) в 1913 г. подход к рассмотрению атома на основе квантовых представлений. Последние были введены немецким физиком нобелевским лауреатом М. Планком (M. Planck) в с 1905 г. развивались основателем современной физики, лауреатом Нобелевской

времени (1921 г.) А. Эйнштейном (A. Einstein). Тогда же Н. Бор и немецкий физик А. Зоммерфельд (A. Sommerfeld) объяснили закономерности распределения волгов в оптических и рентгеновских спектрах кристаллов вещества.

Совокупность представлений об атоме и ковалентной связи составила основу основанной (электронной) теории химической связи, разработанной в 1916 г. американским физикохимиком Г. Льюисом (G. Lewis) и немецким физиком В. Косселем (W. Kossel), немецкие теоретики физик Ф. Лондон (F. London) и химик В. Гайтлер (W. Heitler) в 1927 г. и американский физикохимик, лауреат Нобелевской премии Л. Полинг (L. Pauling, 1932 г.) предложили квантово-механический метод расчета длины и энергии химической связи в молекуле. К 1940-м годам сложилась концепция, определяющая химическую связь как следствие распределения электронов в пространстве между ядрами атомов, образующих молекулу. Все еще преобладают взгляды на изучение этих теорий. Так, в 1961 г. канадский физикохимик Р. Гиллест (R. Gillespie) предложил считать химическую связь результатом овалитивания электронов пар.

Понятие фазы впервые ввел в физику Дж. Гиббс (1873 г.) – родоначальник теории термодинамического равновесия. Существенный вклад в теорию фазовых переходов внес английский химик Т. Эндрюс (T. Andrews), впервые обнаруживший критическую точку системы жидкость – пар (1861 г.); Д.И. Менделеев, предсказавший ее существование в 1860 г.; немецкий физикохимик нобелевский лауреат В. Нерст (W. Nernst) – исследование фазовых переходов при критических температурах (1900-е годы). В 1902 г. Гиббс опубликовал статью, в которой описал фазовые переходы с позиций статистической физики. Советский физико-теоретик нобелевский лауреат Л. Д. Ландау развил (1935 г.) общую теорию фазовых переходов, основанную на концепции спонтанного нарушения симметрии физической системы (например, переход кристалла из фазы с кубической симметрией в тетрагональную).

1.1. Атом

Атом (от греч. *átomos* – неделимый) – микрочастица, наименьшая часть вещества (химического элемента), способная к самостоятельному существованию и являющаяся носителем его свойств. Каждому химическому элементу соответствует определенный вид атомов, обозначаемый химическим символом этого элемента. Атомы могут существовать в свободном (в газах) и связанном (конденсированные тела) состояниях. В связанном состоянии атомы входят в состав молекул, соединяясь химически с атомами того же или других элементов.

1.1.1. Общая характеристика строения атома

В 1911 г. Э. Резерфорд на основе изучения рассеяния α -частиц атомами тяжелых элементов предложил планетарную (или ядерную) модель атома.

Согласно этой модели, атом состоит из электрически положительно заряженного ядра и движущихся вокруг него отрицательно заряженных электронов. Заряд ядра равен $+Ze$, где Z – атомный номер (порядковый номер в периодической системе элементов), e – величина элементарного электрического заряда, равного по абсолютной величине заряду электрона $-e$.

Число электронов в нейтральном атоме равно Z , их общий отрицательный заряд равен $-Ze$. Атом, потерявший один или несколько электронов, называют положительным ионом. Атом, присоединивший электроны, является отрицательным ионом. Для обозначения положительных и отрицательных ионов к химическому символу элемента добавляют индекс, определяющий кратность ионизации, например N^+ , N^{2+} – однократно и двукратно положительно ионизированные атомы азота, O^{2-} – двукратно отрицательный ион кислорода.

Совокупность атома и ионов других элементов, имеющих одинаковое число электронов, образует *изоэлектронный ряд* (например, водородоподобный ряд H, He^+, Li^{2+}, \dots).

Атомное ядро – центральная положительно заряженная часть атома, состоящая из протонов и нейтронов, в которой сосредоточена практически вся масса атома. Состав ядра был выяснен после открытия английским физиком Дж. Чедвиком (J. Chadwick, 1932 г.) нейтрона со спином $1/2$ (спин – собственный момент импульса элементарных частиц, имеющей квантовую природу и не связанный с перемещением частицы как целого, см. 1.1.3). До этого считалось, что ядро состоит из протонов и электронов.

В современной ядерной физике протоны (p) и нейтроны (n) объединяют общим понятием «нуклон» (M). Общее число нуклонов в атомном ядре называется *массовым числом* A , число протонов равно заряду ядра Z , число нейтронов $N = A - Z$. У ядер-изотопов одно и то же Z , но разные A и N , у ядер-изобар одинаковые A и разные Z и N . Различия массы ядер почти не сказывается на химических и физических свойствах изотопов одного элемента. Наибольшие отличия (изотопические эффекты) характерны для изотопов водорода вследствие большой разницы в массах протия ($A = 1$), дейтерия ($A = 2$) и трития ($A = 3$).

Размеры атома определяются размерами его внешней электронной оболочки (см. 1.1.4). Она не имеет строго определенных границ, потому что значения радиуса и объема атома зависят от способа их экспериментального определения. Линейные размеры атома имеют порядок 10^{-10} м, объем – 10^{-30} м³.

Согласно теории атома Бора, радиус простейшего атома – атома водорода – равняется радиусу наименьшей возможной круговой орбиты электрона $a = 0,529 \cdot 10^{-10}$ м. Эта величина (боровский радиус) оказалась удобной естественной единицей для измерения очень малых линейных размеров. В атомной физике применяется система атомных единиц Хартри.

(D. Наттес – английский физик-теоретик). Основными единицами в ней приняты заряд электрона, его масса и Боровский радиус.

Линейные размеры атомных ядер ($\sim 10^{-13}$ – 10^{-14} м) намного меньше линейных размеров атомов, поэтому ядро часто рассматривают как точечный заряд и очень редко (например, при изучении тонких эффектов взаимодействия ядра с электронными оболочками) учитывают его конечные размеры.

Масса атома определяется в основном массой его ядра и возрастает пропорционально массовому числу A , т.е. числу нуклонов в ядре (табл. 1.1). Масса электрона ($0,91 \cdot 10^{-31}$ кг) примерно в 1840 раз меньше массы протона или нейтрона ($1,67 \cdot 10^{-27}$ кг). Масса атома меньше суммы масс ядра и всех электронов на величину, называемую *дефектом масс*: $\Delta m = E/c^2$, где E – энергия связи атома, c – скорость света в вакууме. Для тяжелых атомов дефект масс не превышает массы электрона, для легких составляет $\sim 10^{-4}$ массы электрона.

Таблица 1.1. Массы атомов некоторых химических элементов

Атом	Массовое число A	Масса атома		Атом	Массовое число A	Масса атома	
		в а.е.м.*	10^{-27} кг			в а.е.м.*	10^{-27} кг
Водород	1	1,0079	1,67	Железо	55	55,847	92,8
Гелий	4	4,0026	6,64	Медь	65	63,546	105
Углерод	12	12,000	19,9	Цинк	65	65,38	109
Алюмин	14	14,0027	23,2	Серебро	107	107,868	179
Кальций	16	15,9994	26,6	Олово	118	118,69	197
Нитрат	22	22,98977	38,1	Вольфрам	183	183,85	305
Алюминий	26	26,9815	44,8	Платина	195	195,09	324
Фосфор	30	30,97376	51,4	Золото	196	196,9665	327
Сера	32	32,06	53,2	Ртуть	200	200,59	333
Хлор	35	35,452	58,9	Свинец	207	207,2	334
Кальций	39	39,098	64,9	Уран	238	238,029	395
Кальций	40	40,08	66,5				

* 1 атомная единица массы (а.е.м.) составляет 1/12 массы атома углерода ^{12}C и равна $1,66037 \cdot 10^{-27}$ кг.

1.1.2. Энергия атома и ее квантование

Основной характеристикой атома является его *внутренняя энергия*. Благодаря малым размерам и большой массе ядро атома считают точечным и находящимся в центре масс атома. Поэтому атом можно рассматривать как систему электронов, движущихся вокруг неподвижного притягивающего центра. Полная внутренняя энергия E такой системы равна сумме кинетических энергий T всех электронов и потенциальной энергии U , состоящей из энергий притяжения электронов ядром и взаимного отталкивания электронов. В атоме водорода один электрон с зарядом $-e$ движется вокруг ядра с зарядом $+e$. Кинетическая энергия электрона в таком атоме

$T = \frac{1}{2}mv^2 = p^2/2m$, где m , v и p – соответственно масса, скорость и импульс электрона. Потенциальная энергия $U = -e^2/r$ зависит только от расстояния r электрона до ядра. Графически функция $U(r)$ изображается кривой (рис. 1.1, а), неограниченно убывающей при приближении электрона к ядру. Значение $U(r)$ при $r \rightarrow \infty$ принимаем за нуль. Если полная энергия атома $E = T + U$ отрицательна, движение электрона является связанным: оно ограничено в пространстве удалением от ядра $r = r_{\max}$, при котором $T = 0$, а $E = U(r_{\max})$. При $E = T + U > 0$ движение электрона является свободным – он может уйти в бесконечность со скоростью v , обладая энергией $E = T = \frac{1}{2}mv^2$. Это значит, что при $E > 0$ атом водорода становится положительным ионом H^+ .

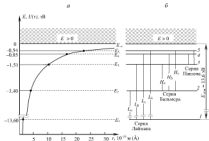


Рис. 1.1. Зависимость энергии E от расстояния r в атоме водородного периода атома водорода: а – кривые энергии кулоновской энергии E_p , E_2 , E_3, \dots (горизонтальные линии) и графика потенциальной энергии атома (кривая); б – энергетический уровень атома (горизонтальные линии) и квантовых переходов (вертикальные линии)

Атом является квантовой системой, т.е. подчиняется законам квантовой механики. Его полная внутренняя энергия квантуется – принимает дискретный (прерывный) ряд значений, соответствующих стационарным (устойчивым, возможным во времени) состояниям атома. Энергия атома может меняться только скачкообразно – путем квантового перехода атома из одного стационарного состояния в другое.

Возможные значения энергии атома изображают графически в виде схемы уровней энергии – горизонтальных прямых, отстоящих друг от друга на расстояния, соответствующие разностям «довольных» (или разрешенных) значений энергии (рис. 1.1, б). Нижний уровень E_1 , отвечающий

минимально возможной энергии атома называют основным, все остальные ($E_n > E_1$, $n = 2, 3, \dots$) – возбужденными, так как для перехода на эти уровни атом необходимо возбудить, т.е. сообщить ему извне энергию $E_n - E_1$. Переходы атома с одного уровня энергии на другой сопровождаются поглощением или испусканием энергии. Связанные с ними повсюду к рис. 1.1, б приведены в 1.1.5.

Квантование энергии атома является следствием волновых свойств электронов. Согласно квантово-механическим представлениям, движению микрочастиц с импульсом p соответствует волна длиной $\lambda = h/p$ (h – постоянная Планка). Для электрона в атоме $\lambda = 10^{-10}$ м, т.е. имеет такой же порядок, как линейные размеры атома. Движение электрона в составе атома (связанное движение, $E < 0$) схоже со стоячей волной, для которой в ограниченном объеме возможны лишь определенные значения λ . Следовательно, энергия атома также может принимать лишь дискретный ряд значений.

Движение электрона, оторванного от атома (свободное движение), подобно распространению в неограниченном пространстве бегущей волны, для которой возможны любые значения λ . Поэтому говорят, что свободный электрон имеет непрерывный энергетический спектр ($E > 0$, затемненная область на рис. 1.1, а). Словом (от лат. spectrum – представление, образ) – совокупность всех значений какой-либо физической величины, характеризующей систему или процесс. Значение $E_n = 0$ соответствует границе ионизации атома, а разность $E_n - E_1$ равна энергии ионизации атома $E_{\text{ион}}$, т.е. энергии, которую необходимо затратить, чтобы вырвать из атома один электрон из атома в бесконечность (для водорода $E_{\text{ион}} = 13,6$ эВ). Для оценки сил, удерживающих электроны в атоме, используют понятие среднее \bar{e} электрону – количество энергии, которое высвобождается при добавлении к атому одного электрона с образованием отрицательного иона (см. 1.2.1).

1.1.3. Квантовые состояния атома водорода

Методами квантовой механики можно получить точную и полную характеристику состояний электрона в одноэлектронном атоме (атом водорода и водородоподобные атомы), в то время как аналогичная задача о многоэлектронных атомах может быть решена лишь приближенно. Разрешенные значения энергии одноэлектронного атома находятся из формулы:

$$E_n = -\frac{m_e e^4 Z^2}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} = -\frac{R_H Z^2}{n^2}, \quad (1.1)$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$ – главное квантовое число, определяющее энергию различных состояний атома и соответствующее порядковому номеру круговой орбиты электрона; $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31}$ кг – масса электрона; $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл –

элементарный электрический заряд; $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – электрическая постоянная; $\hbar = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж/с – постоянная Планка; R_∞ – постоянная, характеризующая энергию ионизации атома водорода (13,6 эВ), равную энергии его основного состояния ($Z = 1$, $n = 1$). С ростом n уровни энергии сближаются и при $n \rightarrow \infty$ сходятся к границе ионизации $E_\infty = 0$ (рис. 1.1, б).

Согласно квантово-механическим представлениям, квантовое состояние атома водорода полностью определяется дискретными значениями четырех физических величин и соответствующих им квантовых чисел (табл. 1.2).

Таблица 1.2. Квантовые числа в атоме водорода

Физическая величина	Квантовое число
E – энергия [по формуле (1.1)]	Главное: $n = 1, 2, 3, \dots$
M_l – орбитальный момент импульса $M_l^2 = l(l+1)\hbar^2$, где $\hbar = \frac{h}{2\pi}$	Орбитальное (квантованность): $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$
M_l – проекция орбитального момента на некоторую произвольную ось вращения, $M_l = m\hbar$	Магнитное (квантовое орбитальное): $m = l, l-1, \dots, -l$
M_s – спиновый момент как сам (собственный) момент импульса электрона, не связанный с орбитальным движением) $M_s = \hbar/2$	Спиновое (квантовое спиновое): $s = \pm 1/2$

Энергия атома водорода зависит только от n . Уровню с заданным n соответствует несколько состояний, отличающихся значениями квантовых чисел l , m и s . Состояния атома с заданными значениями n и l принято обозначать как $1s, 2s, 3p, 3d$ и т.д., где цифры соответствуют значениям n , а буквы s, p, d, f – значениям $l = 0, 1, 2, 3, \dots$. При заданных n и l число возможных состояний равно $2(2l+1)$ – числу комбинаций значений m и s . Общее число различных состояний атома

$$\sum_{n=1}^{\infty} 2(2l+1) = 2n^2. \quad (1.2)$$

Таким образом, уровню энергии с $n = 1, 2, 3, \dots$ соответствует $2n^2$ (2, 8, 18, ...) различных квантовых состояний (табл. 1.3). Уровень, которому соответствует лишь одно квантовое состояние, называется невырожденным. Вырожденным уровню соответствует $g \geq 2$ квантовых состояний, где g – кратность, или степень вырождения. Уровни атома водорода вырожденные, их степень вырождения $g = 2n^2$.

Точное положение электрона в атоме в определенный момент времени установить невозможно. Состояние электрона в атоме характеризуют распределением в пространстве его электрического заряда – электронной плотностью. Это значит, что электроны как бы «размазаны» в простран-

стве и образуют вокруг ядра электронное облако, размеры и форма которого зависят от квантовых чисел n , l и m .

Таблица 1.3. Квантовые состояния атома водорода при $n = 1, 2, 3$

$n = 1$	$l = 0$ (1s)	$m = 0$	$l = 0$ $m = 0$	2 состояния водорода			
$n = 2$	$l = 0$ (2s)	$m = 0$	$l = 0$ $m = 0$	2 состояния			
		$m = 1$	$l = 0$ $m = 0$	6 состояний			
	$l = 1$ (2p)	$m = 0$	$l = 1$ $m = 0$	8 состояний водорода			
		$m = -1$	$l = 1$ $m = -1$				
$n = 3$	$l = 0$ (3s)	$m = 0$	$l = 0$ $m = 0$			2 состояния	
		$m = 1$	$l = 0$ $m = 0$			6 состояний	
	$l = 1$ (3p)	$m = 0$	$l = 1$ $m = 0$	8 состояний			
		$m = -1$	$l = 1$ $m = -1$				
		$m = 2$	$l = 1$ $m = 0$				
	$l = 2$ (3d)	$m = 0$	$l = 2$ $m = 0$	10 состояний			
		$m = 1$	$l = 2$ $m = 1$				
		$m = 2$	$l = 2$ $m = 2$				
		$m = -1$	$l = 2$ $m = -1$				
		$m = -2$	$l = 2$ $m = -2$				

1.1.4. Электронные оболочки и электронные конфигурации сложных атомов

В состав всех атомов, кроме атома водорода и водородоподобных атомов, входят взаимодействующие друг с другом электроны. Прочность связи электронов с ядром существенно ослабляется вследствие их взаимного отталкивания. Особенно это характерно для внешних электронов тяжелых атомов.

Важное влияние на структуру сложных атомов оказывают:

свойство неразличимости электронов – принцип тождественности в квантовой механике, согласно которому тождественными считаются час-

тими, обладающие одинаковыми массой, электрическим зарядом, спином и другими внутренними характеристиками;

подчинение электронов, обладающих спином $\frac{1}{2}$, *принципу Паули*, согласно которому два или более электрона не могут находиться в одном и том же квантовом состоянии;

Свойства многоэлектронных атомов определяются их квантовыми состояниями. С некоторой степенью приближения можно характеризовать квантовые состояния электронов в атоме совокупностью четырех квантовых чисел: n , l , m и χ . Совокупность электронов в атоме или ионе, состояния которых характеризуются главным квантовым числом n и орбитальным квантовым числом l , составляет электронную оболочку. Эти электроны имеют одинаковую энергию и называются эквивалентными. Такие электроны и образованные ими оболочки с заданными n и l обозначают символами ns , np , nd , nf , ... и называют их, например, $2s$ -электронами, $3p$ -оболочкой и т.д.

Для эквивалентных электронов n и l одинаковы, поэтому в силу принципа Паули для них должны быть различны пары значений m и χ . Число таких пар характеризует степень вырождения уровня энергии и равно $g = 2(2l + 1)$. Для $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ g равно соответственно 2, 6, 10, 14, ... Число g определяет количество электронов, полностью заполняющих данную оболочку в сложном атоме. Таким образом, s -, p -, d -, f -, ... оболочки заполняются соответственно 2, 6, 10, 14, ... электронами независимо от значения n .

Электроны с одинаковым n образуют *электронный слой*, состоящий из оболочек с $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ и заполняемый $2n^2$ электронами. Слой обозначается символами K, L, M, N, O, \dots , соответствующими $n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ (табл. 1.4). Наиболее близко к ядру расположен K -слой, за ним следуют L -слой, M -слой, N -слой, ... Прочность связи электрона в атоме уменьшается с увеличением n , а при заданном n – с увеличением l . Чем слабее связан электрон с ядром, тем выше его уровень энергии в соответствующей оболочке.

Таблица 1.4. Схема полного заполнения оболочек и слоев в атоме

Слой	K	L	M	N
n	1	2	3	4
l	0	0 1	0 1 2	0 1 2 3
Оболочки	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f
Число электронов в слое в слое	2	2 + 6 =8	2 + 6 + 10 =18	2 + 6 + 10 + 14 =32

Порядок заполнения электронных оболочек в сложном атоме определяет *электронное конфигурирование* атома, т.е. распределение электронов по оболочкам (табл. 1.5). Например, основное состояние атома азота ($Z = 7$)

можно выразить символической формулой $1s^2 2s^2 2p^3$. Она показывает, что два электрона находятся на 1s-оболочке ($n = 1, l = 0$), 2 электрона занимают 2s-оболочку ($n = 2, l = 0$) и 3 электрона расположены на последней (внешней) 2p-оболочке ($n = 2, l = 1$), которая заполнена лишь наполовину.

Таблица 1.5. Электронная конфигурация некоторых элементов

Элемент	Символ	Номер атома	Электронная конфигурация
Водород	H	1	$1s^1$
Гелий	He	2	$1s^2$
Литий	Li	3	$1s^2 2s^1$
Бериллий	Be	4	$1s^2 2s^2$
Бор	B	5	$1s^2 2s^2 2p^1$
Углерод	C	6	$1s^2 2s^2 2p^2$
Азот	N	7	$1s^2 2s^2 2p^3$
Кислород	O	8	$1s^2 2s^2 2p^4$
Фтор	F	9	$1s^2 2s^2 2p^5$
Неон	Ne	10	$1s^2 2s^2 2p^6$
Натрий	Na	11	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
Магний	Mg	12	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
Алюминий	Al	13	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
Кремний	Si	14	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
Фосфор	P	15	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
Сера	S	16	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
Хлор	Cl	17	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
Аргон	Ar	18	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
Калий	K	19	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
Кальций	Ca	20	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$
Скандий	Sc	21	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$
Титан	Ti	22	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$
Ванадий	V	23	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$
Хром	Cr	24	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$
Марганец	Mn	25	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$
Железо	Fe	26	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$
Кобальт	Co	27	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$
Никель	Ni	28	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$
Медь	Cu	29	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^9$
Цинк	Zn	30	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$
Галлий	Ga	31	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9 4p^1$
Германий	Ge	32	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9 4p^2$
Мышьяк	As	33	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9 4p^3$
Селен	Se	34	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9 4p^4$
Бром	Br	35	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9 4p^5$
Криpton	Kr	36	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9 4p^6$

Сложный атом характеризуется так называемой *нормальной электронной конфигурацией*, соответствующей наиболее прочной связи всех электронов в атоме, и *возбужденными электронными конфигурациями*, когда один или несколько электронов связаны менее сильно, т.е. находится на возбужденных уровнях энергии. Например, для атома He наряду с нормальной электронной конфигурацией $1s^2$ возможны возбужденные: $1s2s$, $1s2p$ и др. (возбужден один электрон), $2s^2$, $2s2p$ и др. (возбуждены оба электрона). Основным уровнем энергии атома считают самый нижний уровень нормальной электронной конфигурации.

1.1.5. Атомные спектры

Атомные спектры – спектры поглощения и испускания свободных или слабо взаимодействующих атомов, возникающие при излучительных квантовых переходах между уровнями энергии атомов. Атомные спектры являются линейчатыми, т.е. представляют собой набор отдельных спектральных линий, каждая из которых соответствует переходу между двумя электронными уровнями энергии E_1 и E_2 и характеризуется определенным значением частоты ν поглощаемого или испускаемого электромагнитного излучения. Согласно правилу частот (второй постулат Бора), при переходе электрона с одной стационарной орбиты на другую (поглощается) один фотон с энергией $h\nu = E_1 - E_2$. При $E_1 < E_2$ происходит излучение фотона (т.е. переход электрона с удаленной от ядра стационарной орбиты на близлежащую), при $E_1 > E_2$ фотон поглощается атомом и электрон переходит на более удаленную от ядра орбиту. Набор дискретных частот $\nu = (E_1 - E_2)/h$, соответствующих квантовым переходам, определяет линейчатый спектр атома.

Наряду с частотой спектральная линия характеризуется волновым числом $\bar{\nu}$ (c – скорость света) и длиной волны $\lambda = c/\bar{\nu}$. Частоты спектральных линий выражают в с^{-1} , волновые числа – в см^{-1} , длины волн – в нанометрах, микрометрах и ангстремах. В спектроскопии волновые числа также обозначают буквой ν .

Под атомными спектрами в узком смысле слова понимают оптические спектры атомов, т.е. спектры, соответствующие видимой, близкой к ИК- (до нескольких нанометров) и УФ-областям и переходам между уровнями внешних электронов атома. Типичные разности энергий таких переходов имеют порядок нескольких эВ (в шкале волновых чисел – десятки тысяч см^{-1}). К атомным спектрам в более широком смысле относят также характеристические рентгеновские спектры атомов, соответствующие переходам между уровнями внутренних электронов атома с разностями энергий $\sim 10^3\text{--}10^4$ эВ, а также спектры в области радиочастот, возникающие при переходах между уровнями энергии так называемой тонкой и сверхтонкой структуры (мультиплетное расщепление уровней).

Наиболее простыми атомными спектрами обладают атом водорода и водородоподобные ионы (H, He^+, Li^{2+}, \dots), которые состоят из закономерно расположенных спектральных линий, образующих спектральные серии (показаны на рис. 1.1, б). Волновые числа для спектральных линий атома водорода и водородоподобных атомов определяются формулой

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = RZ^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (1.3)$$

где n_1 и n_2 – главные квантовые числа для нижнего и верхнего уровней энергии, R – постоянная Ридберга, Z – атомный номер. При $n_1 = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ и $n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, \dots$ атому водорода ($Z = 1$) соответствуют серии спектральных линий Лаймана, Бальмера, Пашена, Брэггера, Пфунда, Хамфри, получившие названия в честь физиков – первооткрывателей атомных спектров (табл. 1.6). Для каждой серии существует предел – граница ионизации, соответствующая $n_2 \rightarrow \infty$; линии серии сходятся к границе ионизации.

Таблица 1.6. Спектр атома водорода

n_1	n_2	Серия	Область спектра	Длина волны λ , нм
1	5	Лаймана	Ультрафиолетовая	94
1	4			97
1	3			103
1	2			122
2	7	Бальмера	Видимая	397
2	6			433
2	5			434
2	4			486
2	3			656
3	7	Пашена	Инфракрасная	1095
3	6			1294
3	5			1283
3	4			1875
4	7	Брэггера	Инфракрасная	2365
4	6			2625
4	5			4051
5	7	Пфунда	Инфракрасная	4652
5	6			5258

Спектры атомов щелочных металлов, имеющих один электрон на внешней электронной оболочке, схожи со спектром водорода, но смещены в область меньших частот. Число спектральных линий у них больше, чем у водорода, а закономерности в расположении линий сложнее. Спектры атомов с двумя или несколькими внешними электронами еще более слож-

ны, что обусловлено взаимодействием электронов атома. Однако и для сложных атомов спектры удается систематизировать и определить расположения уровней энергии.

Систематика спектров атомов с двумя и более внешними электронами основана на приближенной характеристике отдельных электронов при помощи квантовых чисел k и l с учетом взаимодействия электронов друг с другом. Учитывают электростатическое взаимодействие электронов и взаимодействия их спиновых и орбитальных магнитных моментов, которое приводит к упомянутому выше явлению расщепления уровней энергии. По этому признаку спектральные линии большинства атомов группируются в серии, называемые мультиплетами (мультиплетность $k = 2S+1$, где S – спиновое квантовое число, т.е. число возможных ориентаций в пространстве полного спина атома или молекулы). У всех щелочных металлов линии двойные (дуплеты), для щелочноземельных элементов характерны одиночные линии (синглеты) и тройные (триплеты). Спектры атомов следующих групп в периодической системе элементов образуют еще более сложные мультиплеты, причем атомам с нечетным числом электронов соответствуют четные мультиплеты, а с четным числом электронов – нечетные. Кроме токовой структуры в атомных спектрах наблюдается сверхтонкая структура линий (примерно в 1000 раз уже, чем мультиплетная), обусловленная взаимодействием электронов с магнитным и электрическим моментами ядра.

Индивидуальность атомных спектров используют для качественного определения элементного состава вещества, а зависимость интенсивности линий от концентрации излучающих атомов – для количественного анализа вещества (см. 13.2).

1.1.6. Химические и физические свойства атома

Большинство свойств атома определяется строением и характеристиками его внешних электронных оболочек, в которых электроны связаны сравнительно слабо: энергия их связи в атоме составляет от нескольких до нескольких десятков электронвольт (табл. 1.7). Строение внутренних оболочек атома, электроны которых связаны гораздо прочнее (энергия связи $\sim 10^2 - 10^3$ эВ), проявляется лишь при взаимодействии с атомом быстрых частиц и фотонов высоких энергий (см. 11.2.8). Такие взаимодействия определяют рентгеновские спектры атома (см. 13.2.2) и рассеяние быстрых частиц на атомах (см. 13.3.9).

Электроны во внешних оболочках атома чувствительны к внешним воздействиям. При сближении атомов возникают сильные электростатические взаимодействия, которые могут приводить к образованию молекул. В химической связи участвуют электроны внешних оболочек. Более слабые электростатические взаимодействия двух атомов проявляются в их взаимной поляризуемости – смещении электронов относительно ядер. В этом

случае возникают поляризационные силы притяжения между атомами (силы Ван-дер-Ваальса), обуславливающие межмолекулярное взаимодействие (см. 1.2.3). Атомы поляризуются и во внешних электрических полях (см. 9.2.2), в результате чего уровни энергии атома смещаются и, что особенно важно, вырожденные уровни энергии расщепляются (см. 1.1.5).

Таблица 1.7. Энергии связи (эВ) электронов в атомах некоторых элементов

Элемент	E_1	E_2	Элемент	E_1	E_2	Элемент	E_1	E_2	Элемент	E_1	E_2
H	13,60	—	Cr	6,76	23,25	F	17,42	52,40	Ne	24,58	78,98
Li	5,39	81,01	Fe	7,90	24,08	Cl	13,01	36,81	Na	21,56	82,61
Na	5,14	52,43	Cu	7,72	27,93	Br	11,84	33,4	Ar	18,56	43,38
K	4,44	36,17	Al	5,98	24,80	I	10,45	29,54	Kr	14,00	38,46
Rb	4,08	31,70	Ag	7,57	29,05				Xe	12,13	33,50
Cs	3,89	29,00	Pb	8,96	27,52						
			As	9,22	29,70						
			Hg	10,43	29,18						

Примечание. E_1 – энергия, необходимая для удаления одного электрона (первый потенциал ионизации); E_2 – энергия, необходимая для удаления двух электронов (сумма первого и второго потенциалов ионизации).

Магнитные свойства атома также определяются электронами внешних оболочек. В атоме с полностью заполненными электронными оболочками магнитный момент равен нулю. Магнитные моменты атомов с частично заполненными внешними оболочками, как правило, не равны нулю. Вещества, образованные из таких атомов, являются парамагнитными (см. 10.3.2). Все вещества обладают диамагнетизмом (см. 10.3.1), который обусловлен возникновением у атомов магнитных моментов под действием внешнего магнитного поля (так называемый индуцированный момент).

Последовательная ионизация атома, которая происходит при отрыве его электронов, начиная с внешних (т.е. в порядке увеличения прочности их связи), приводит к изменению всех свойств атома. Уменьшается способность атома поляризоваться в электрическом поле, увеличиваются расстояния между уровнями энергии и частоты оптических переходов между ними. Это приводит к смещению оптического (атомного) спектра вещества в сторону коротких длин волн. Наибольшее изменение свойств атома происходит при удалении последнего электрона из внешней незаполненной оболочки. В результате образуются наиболее устойчивые ионы (например, N^{+5} с электронной конфигурацией $1s^2$) с равными нулю механическим и магнитным моментами.

На атом, находящийся в связанном состоянии, существенное влияние оказывают неоднородные поля окружающих его частиц. Особенно значительны воздействия на атом электрических полей, внешние магнитные поля играют меньшую роль. Энергетические спектры атомов (ионов) в кристалле или растворе и спектр свободного атома (иона) сильно отличаются. Уровни энергии ионов в конденсированных средах могут терять дискрет-

ность и превращаться в непрерывный энергетический спектр (см. 5.4.2). Атом, входящий в состав молекулы, еще более отличается от свободного атома, так как внешние электроны, определяющие его основные свойства, участвуют в образовании химических связей, а в то время как внутренние электронные оболочки изменяются мало.

1.2. Молекула

Молекула – наименьшая устойчивая частица вещества, обладающая его основными химическими и физическими свойствами и состоящая из атомов одного или разных химических элементов. Атомы объединяются в молекулы с помощью химических связей, в образовании которых принимают участие в основном внешние (валентные) электроны.

1.2.1. Химическая связь

Химическая связь – взаимодействие атомов, обуславливающее существование двух- и многоатомных соединений (молекул, ионов, радикалов, кристаллов).

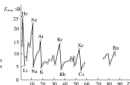
Главные признаки химической связи:

полная энергия многоатомной системы меньше, чем суммарная энергия такого же количества изолированных атомов;

электронная плотность в области химической связи существенно перераспределена по сравнению с простым наложением электронных плотностей несвязанных атомов.

Число валентных электронов, участвующих в образовании межатомных связей, периодически изменяется с возрастанием атомного номера Z элемента, что является следствием периодического закона Менделеева. Одной из важнейших характеристик химических элементов, определяющей силу связи, служат энергии (потенциалы) ионизации $E_{\text{ион}}$. В частности, первый потенциал ионизации соответствует энергии, необходимой для отрыва электрона от нейтрального невозбужденного атома. Как видно из рис. 1.2 и табл. 1.7, щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs) характеризуются минимальными по сравнению с другими химическими элементами потенциалами ионизации (5,4; 5,14; 4,34; 4,18; 3,9 эВ соответственно). В атомах щелочных металлов имеется всего лишь один валентный электрон, находящийся вне заполненной оболочки (внешний электрон). Он слабо связан с атомом, поэтому в химических реакциях щелочные металлы легко теряют внешний электрон, образуя катионы Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ . После потери внешнего электрона электронные оболочки атомов щелочных металлов становятся такими же, как у атомов ближайших к ним инертных газов (Ne, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), первый потенциал ионизации у которых очень велик (от 12 до 25 эВ).

Рис. 1.2. Зависимость первого потенциал ионизации от порядкового номера элемента в таблице Менделеева



Перед инертными газами в таблице Менделеева расположены галогены (F, Cl, Br, I) – элементы VII группы периодической системы со значением первого ионизационного потенциала от 10 до 18 эВ. У них не хватает одного электрона для образования устойчивых электронных оболочек, подобных оболочкам ближайших к ним атомов инертных газов. Поэтому галогены легко присоединяют электрон, образуя анионы F^- , Cl^- , Br^- , I^- . Энергию $E_{ион}$, освобождающуюся при присоединении электрона к нейтральному невозбужденному атому с образованием аниона, называют средством к электрону. Наибольшее средство к электрону характерно для атомов галогенов F (3,4 эВ), Cl (3,6 эВ), Br (3,4 эВ), I (3,1 эВ).

С понятием потенциала ионизации и энергии средства к электрону связана ионная валентность, определяемая как число электронов, которое может терять или приобретать атом. Щелочные металлы положительно одновалентны, поскольку они содержат на один электрон больше, чем атомы ближайших инертных элементов, например ионная валентность атома Na равна +1. Атомы галогенов отрицательно одновалентны, у них не хватает одного электрона для образования устойчивой оболочки, как у ближайших атомов инертных газов. Так, ионная валентность атома Cl равна -1. Аналогично атомы второй группы периодической системы, теряя два электрона, могут образовывать ионы с валентностью +2 (Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+}), атомы III группы, теряя три электрона, могут образовывать ионы с валентностью +3 (Al^{3+}) и т.д.

При взаимодействии атомов разного вида природа химической связи определяется электроотрицательностью атомов X, т.е. их способностью захватывать или отдавать валентный электрон. Электроотрицательность – это параметр, характеризующий меру взаимодействия атомов. Она не является индивидуальной характеристикой атома, а относится к паре химически связанных атомов. В то же время электроотрицательность очень слабо зависит от типа связи и параметров кристаллической структуры ве-

щества, что делает ее некоторой объективной характеристикой атома, которая полезна при анализе свойств конденсированных тел.

За приближенное значение электроотрицательности атома обычно принимают среднее арифметическое первого потенциала ионизации и энергии сродства к электрону:

$$X = \frac{1}{2}(E_{\text{ион}} + E_{\text{ср}}), \quad (1.4)$$

Все элементы периодической таблицы Менделеева можно расположить в ряд по величине электроотрицательности. Из табл. 1.8 видно, что фтор – наиболее электроотрицательный элемент (4 эВ), цезий – наиболее электроположительный (0,7 эВ). Каждый ряд периодической таблицы начинается с наиболее электроположительных элементов, т.е. склонных к образованию положительных ионов (щелочные металлы имеют малые $E_{\text{ион}}$ и $E_{\text{ср}}$). С правой стороны каждого ряда расположены наиболее электроотрицательные элементы, которые легко образуют отрицательные ионы (галогены обладают большими $E_{\text{ион}}$ и $E_{\text{ср}}$). Таким образом, в левой части таблицы располагаются элементы с сильно выраженными металлическими свойствами (металлы), а в правой – элементы с преобладающим неметаллическими свойствами (неметаллы). К неметаллам относят 22 элемента – H, B, C, Si, N, P, As, O, Se, Te, галогены и инертные газы, к металлам – все остальные.

Таблица 1.8. Значения электроотрицательности X (эВ) для некоторых элементов таблицы Менделеева

Период	Элементы Строганова Ю.						
1							H (2,1)
2	Li (0,8)	Be (1,5)	B (2,0)	C (2,5)	N (3,0)	O (3,5)	F (4,0)
3	Na (0,9)	Mg (1,2)	Al (1,5)	Si (1,8)	P (2,1)	S (2,5)	Cl (3,0)
4	K (0,8)	Ca (1,0)	Sc (1,3)	Ge (1,8)	As (2,0)	Se (2,4)	Br (2,8)
5	Rb (0,8)	Sr (1,0)	Y (1,3)	Zn (1,8)	Sb (1,8)	Te (2,1)	I (2,5)
6	Cs (0,7)	Ba (0,9)					At (2,2)

По химическим признакам элементы в табл. 1.8 можно разделить на металлы и неметаллы. Один из таких признаков – ионная диссоциация, происходящая в водных растворах солей, в результате которой в растворе появляются гидратированные положительные ионы (катионы) металла (например, Na^+ , Mg^{2+} , ...) и отрицательные ионы (анионы) неметалла (Cl^- , S^{2-} , ...).

1.2.2. Энергия связи атомов

Величина энергии связи определяется притяжением атомов, являющимся суммой взаимодействия валентных электронов и кулоновского отталкивания внутренних оболочек и ядер.

Устойчивое равновесие любой системы характеризуется минимумом ее внутренней энергии. Существование стабильных связей между атомами в конденсированном теле предполагает, что его полная внутренняя энергия, представляющая собой сумму кинетической и потенциальной энергий всех частиц тела, меньше полной энергии такого же количества свободных атомов. Разность этих двух энергий называют энергией химической связи.

Предполагая, что энергия взаимодействия двух частиц кристалла не зависит от присутствия других частиц. Тогда энергетические состояния частиц кристалла одинаковы, за исключением частиц, находящихся на его поверхности. Исходя из этого, энергию E взаимодействия i -й частицы в кристалле со всеми другими можно найти, просуммировав потенциальную энергию $U(r_{ij})$ взаимодействия двух частиц в кристалле, состоящем из N частиц:

$$E_i = \sum_{j \neq i}^N U(r_{ij}). \quad (1.5)$$

Аналогичную операцию можно провести для всех оставшихся $N-1$ частиц. Тогда полная энергия кристаллической решетки, состоящей из N частиц:

$$E = \frac{1}{2} NE_i = \frac{1}{2} N \sum_{j \neq i}^N U(r_{ij}). \quad (1.6)$$

Здесь предполагается, что число N достаточно велико, и это позволяет пренебречь поверхностными эффектами. Множитель $1/2$ в формуле (1.6) связан с тем, что при суммировании энергия взаимодействия каждой пары частиц учитывается дважды.

В табл. 1.9 приведены значения энергии связи атомов в твердом теле при $T = 0$ К для большинства химических элементов. Эти данные позволяют оценить, насколько прочно атом твердого тела связан с соседним атомом. Так, из табл. 1.9 видно, что прочность связи возрастает в каждом периоде к его середине, а затем убывает.

Таблица 1.9. Значения энергии связи для астероида, элементов периодической системы, а также (вертикаль) инертных газов и (горизонталь) щелочных металлов (показаны цветом).

Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne																				
1,65	3,33																	5,81	7,36	10,11	12,81	15,21	18,00																				
199	327																	568	711	1077	1251	1610	1981																				
Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar																				
1,13	1,53																	3,36	4,64	6,26	7,86	9,61	11,50																				
189	148																	322	448	630	773	934	1112																				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn																	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr										
0,94	1,82	3,59	4,85	5,30	4,30	2,88	4,29	4,39	4,43	3,50	1,35	2,78	3,97	3,9	2,13	1,22	0,32																										
80,8	176	378	469	510	395	287	414	423	428	338	130	269	374	288	208	118	61																										
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd																	In	Sn	Sb	Te	I	Xe										
0,86	1,58	3,52	4,77	5,15	4,14	2,72	4,15	4,25	4,29	3,36	1,20	2,63	3,82	3,77	2,0	1,1	0,21																										
82,3	194	423	510	550	435	327	454	463	467	374	141	280	385	379	210	121	72																										
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg																	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn										
0,83	1,86	4,48	6,35	6,69	5,66	4,19	6,53	6,63	6,67	5,74	2,11	4,54	6,73	6,67	4,9	3,1	0,3																										
79,9	179,9	433	631	681	581	431	781	831	832	782	302	602	852	847	592	342	192																										
																						Pb	Bi	Po	At	Rn																	
																						4,07	3,3	3,15	2,11	1,80	4,14	4,1	3,1	3,0	2,3	2,6	1,6	0,4									
																						460	372	322	203	172	399	393	297	293	322	227	151	62									
																						Tl	Pb	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	Nd	Lu								
																						5,63	5,66	5,64	4,55	4,0	2,6																
																						572	577	532	459	393	293																

Примечания. Значения в столбце относятся к более тяжелой из близкой паре при температуре 298,15 К или T_0 , элементного элемента.

1.2.3. Классификация связей

Разделение химически активных элементов на металлы и неметаллы позволяет подразделить химические связи на три основных типа: металлическую, ковалентную и ионную. Связь между сильно электроположительными атомами металлов и электроотрицательными атомами неметаллов трактуется как ионная связь. Поскольку она существует между противоположно заряженными ионами, то ее называют *электростатической*. Металлическую и ковалентную связи относят к гомонитарным. Металлическая связь реализуется между металлом и металлом, ковалентная – между металлом и неметаллом. Названные типы связей являются предельными случаями химического взаимодействия.

Ионная связь возникает из-за притяжения противоположно заряженных ионов. Наиболее ярким примером конденсированных тел, в которых этот тип связи доминирует, является щелочно-галогенные кристаллы: NaCl, LiF и др. Образование ионов в таких соединениях энергетически выгодно, поскольку потенциал ионизации атома щелочного металла превосходит средство к электрону атома галогена. Энергия электростатического (кулоновского) притяжения E_{sp} для пары ионов с зарядом $\pm e$, находящихся на расстоянии r , составляет $E_{sp} = -e^2 / r$. В кристалле, где ионы образуют упорядоченную решетку, полная энергия кулоновского взаимодействия (отнесенная к паре ионов) становится равной

$$E_{sp} = -\alpha \frac{e^2}{r}, \quad (1.7)$$

где α – постоянная Маделунга (E. Madelung – немецкий физик-теоретик), зависящая только от структуры кристалла. Для NaCl $\alpha = 1,748$.

В формировании стабильной структуры твердых тел существенную роль играет энергия *экранирования* E_{ex} , резко возрастающая при уменьшении расстояния между атомами и ионами. Энергия E_{ex} имеет квантовомеханическую природу и обусловлена прежде всего отталкиванием ядер взаимодействующих атомов (ионов), экранированных окружающими их электронами. Эта энергия, отнесенная к паре ионов, равна

$$E_{ex} = \frac{\beta}{r^n}, \quad (1.8)$$

где $6 < n < 10$, β – постоянная; r – расстояние между частями.

Сумма энергий E_{sp} и E_{ex} дает полную энергию взаимодействия пара ионов. Как видно из рис. 1.3, график $E(r)$ имеет минимум при некотором расстоянии r_0 между ионами, которое определяет равновесный параметр структуры твердого тела, а соответствующая энергия $E(r_0)$ является энергией связи ионов в нем.

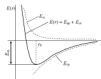


Рис. 1.3. Зависимость энергии взаимодействия двух ионов от расстояния между ними

Быстрый рост энергии $E(r)$ при $r < r_0$ можно объяснить, представляя ионы как соприкасающиеся твердые шары (см. 3.1.5) с фиксированными радиусами – *ионными радиусами*. В действительности расстояние в твердом теле между ионами r и ионными радиусами r_1 и r_2 равно $r_0 = r_1 + r_2 + \Delta r$, где Δr зависит от структуры кристалла. Обычно $\Delta r \ll r_0$, и понятие ионных радиусов оказывается полезным. Как правило, ионные радиусы анионов больше радиусов катионов (табл. 1.10).

Таблица 1.10. Ионные радиусы некоторых катионов (r_+) и анионов (r_-)

Катион	r_+ , нм	Катион	r_+ , нм	Анион	r_- , нм
Li^+	0,040	Cu^{2+}	0,080	F^-	0,135
Al^{3+}	0,051	Na^+	0,102	O^{2-}	0,140
Ti^{2+}	0,066	Ba^{2+}	0,136	Cl^-	0,181
Mn^{2+}	0,067	K^+	0,138	S^{2-}	0,184
Fe^{2+}	0,069	Cs^+	0,170	Br^-	0,186
Ni^{2+}	0,069			I^-	0,220
Mg^{2+}	0,072				
Fe^{3+}	0,077				

Ковалентная связь образуется путем обменного электронного взаимодействия между атомами, которое реализуется в виде спущенной электронной плотности при обобществлении внешних электронов у атомов с перекрывающимися орбитами. В отличие от ионной связи ковалентные могут быть связями и одинаковыми, и разными атомы. Ковалентная связь имеет место в гомополярных молекулах H_2 , Cl_2 , I_2 и др.; в веществах, атомы которых расположены в периодической системе элементов в отдалении от инертных газов (кристаллы алмаза, Si , Ga , Te); в молекулах органических соединений; в полупроводниковых кристаллах типа $\text{A}^3\text{B}^5\text{N}$.

Расчет энергии ковалентных связей затруднен необходимостью привлечения представлений квантовой механики для описания электронной плотности. Это вызвано тем, что движение электронов в изолированных и взаимодействующих атомах существенно отличается. Ковалентная связь обычно образуется парой электронов с антипараллельными спинами, по одному от каждого из соединяющихся атомов.

В молекуле метана CH_4 (рис. 1.4) атом углерода с электронной конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^2$ окружен четырьмя атомами водорода с электронной конфигурацией $1s^1$. Орбиты внешних гибридизованных $2s$ - $2p$ электронов углерода и электронов атомов водорода перекрываются, и эти электроны обобществляются. В органической химии это трактуется как образование «связей» между атомами С и Н (рис. 1.4, а).



Рис. 1.4. Ковалентная связь в молекуле метана: а – модель образования связей в результате обобществления электронов; б – структура электронной плотности

Однако, согласно принципам квантовой механики, четыре гибридизованных $2s^2$ и $2p^2$ электрона углерода индивидуально не различимы, и можно говорить лишь об образовании ступеней электронной плотности между атомами водорода и углерода (рис. 1.4, б). С позиций квантовой теории химической связи образование таких локализованных ступеней энергетически выгодно, что подтверждается образованием устойчивых молекул.

Важными свойствами ковалентной связи являются насыщенность и направленность. *Насыщенность* – свойство атома образовывать ковалентную связь лишь с определенным числом своих соседей. Так, атом водорода может устанавливать связь только с одним соседом. В алмазе или графите несколько валентных электронов являются общими для атома углерода и его соседей, и потому невозможно считать какую-либо группу атомов химически насыщенной (рис. 1.5, а). С этой точки зрения кристалл алмаза представляет собой огромную молекулу.

Направленность ковалентной связи состоит в том, что связь образуется в тех



Рис. 1.5. Связи связей (а) и тетраэдрического расположения атомов углерода (б) в структуре алмаза. Стрелками обозначены направления обобществления электронов

направленных, по которым локализована максимальная электронная плотность. Вследствие направленности связей ковалентные кристаллы обладают высокой твердостью и хрупкостью (см. 3.1.8).

Ковалентные связи между парами атомов можно рассматривать как короткодействующие силы. В молекуле H_2 энергия химической связи зависит только от расстояния между атомами, а в алмазе, где атом углерода находится в тетраэдрическом окружении аналогичных атомов (рис. 1.5, б), для расчета энергии надо знать еще и значения валентных углов (примерно 109°).

В конденсированных телах ковалентные связи в чистом виде реализуются редко и имеют частично ионную природу. Веществ с единственно ионными связями также чрезвычайно мало. Степень «ионности» связи в химических соединениях атомов A и B можно оценить, исходя из электроотрицательности X_A и X_B . Относительная плотность связи равна

$$\xi = 1 - \exp[-0,25(X_A - X_B)^2].$$

Если $\xi = 1$, т.е. ионность составляет 100 %, то связь между атомами чисто ионная, если $\xi = 0$, то связь чисто ковалентная. В табл. 1.11 приведены приблизительные значения ионности связи для некоторых соединений. Из таблицы видно, что NaCl можно считать ионным кристаллом, а SiC и GaAs – преимущественно ковалентными. Атомы с почти заполненными оболочками (F, Cl, Br, I) обнаруживают тенденцию к ионной связи, тогда как атомы III, IV, и V групп периодической системы элементов – к ковалентной связи. В табл. 1.12 приведены значения энергии ковалентной связи для некоторых пар атомов.

Таблица 1.11. Степень ионности связи в кристаллах бинарных соединений

Кристалл	Степень ионной связи	Кристалл	Степень ионной связи
Si	0,00	GaSn	0,26
SiC	0,08	GaAs	0,32
Ge	0,00	CaBr ₂	0,34
ZnTe	0,61	CuCl	0,75
ZnO	0,62	AgI	0,77
ZnS	0,62	AgBr	0,85
ZnSe	0,63	AgCl	0,86
CdTe	0,67	MgS	0,79
CdS	0,69	MgSe	0,79
CdBr ₂	0,70	MgO	0,84
CdO	0,79	LiF	0,82
InSb	0,32	NaCl	0,84
InAs	0,35	KBr	0,86
InP	0,44		

Таблица 1.12. Энергия ковалентной связи

Связь	Энергия связи	
	эВ	кДж/моль
O-O	1,4	138
Te-Te	1,4	138
Ge-Ge	1,6	159
Si-Si	1,8	176
P-P	2,2	213
Cl-Cl	2,5	243
C-C	3,6	347
H-H	4,5	435

Энергия ионной связи в полупроводниках $A^{IV}B^{IV}$ возрастает при переходе к более тяжелым соединениям – от GaAs к InSb. С другой стороны, в кристаллах, которые называют «ионными», в частности, в состав которых входят ионы элементов шестой группы (O^{2-} , S^{2-} и др.), всегда наряду с ионной реализуется ковалентная связь, т.е. некоторая доля электронной плотности «обобществлена» соседними атомами. Даже в галогенидах щелочных металлов вклад ковалентной связи хоть и мал, но не равен нулю. Таким образом, твердых тел, в которых связь была бы чисто ионной, не существует. В отличие от ионной только ковалентная связь имеет место в диэлектрических монокристаллах, например в алмазе.

Металлическая связь – разновидность гомополярной химической связи, характерна для металлов и сплавов. Металлическая связь, так же как и ковалентная, осуществляется обобществленными электронами, но принадлежащими не соседним атомам, а всему объему конденсированного тела. Внешние валентные электроны в атомах металлов связаны с ядрами довольно слабо. В металле они коллективизированы и образуют «электронный газ» (или «электронную жидкость»), заполняющий межзонное пространство. Положительно заряженные ионы «стягиваются» отрицательно заряженным электронным газом. Таким образом, металлическая связь возникает вследствие взаимодействия положительных ионов с электронным газом.

С уменьшением расстояния между ионами увеличивается плотность электронного газа, вследствие чего растет сила, стягивающая ионы. С другой стороны, по мере сближения ионов увеличивается сила отталкивания между ионами. Расстояние между ионами, при котором силы притяжения уравновешены силами отталкивания, характеризуют устойчивое состояние решетки. Это принципиально верное представление недостаточно точно. В действительности металлическая связь имеет более сложную природу, и методы ее расчета основаны на зонной теории твердого тела (см. гл.5). В наиболее простом варианте энергия металлической связи определяется двумя факторами. С одной стороны, при сближении металлических атомов волновые функции электронов перекрываются и электрон получает

возможность перемещаться в более широкой (чем в изолированном атоме) зоне, где он имеет более низкую потенциальную энергию. С другой стороны, при «сжатии» электронного газа возрастает средняя кинетическая энергия электронов. Равновесная плотность электронов соответствует минимуму полной энергии взаимодействия двух атомов (ионов). Расстояние между ними, при котором это условие реализуется, можно считать атомным (ионным) радиусом металла (см. табл. 1.10).

Наличие свободных электронов в металле обуславливает *неизбирательный* и *невысвечиваемый* характер металлической связи. Чистая ненаправленная металлическая связь наблюдается у одновалентных металлов (Na, Li и др.) с кубической плотно упакованной структурой (см. 3.1.5). У металлов с несколькими электронами на внешней оболочке не все электроны делокализуются. Поэтому определенную составляющую в связь вносит ковалентное взаимодействие ионов. Металлическая связь определяет электрические и тепловые свойства металлов, обуславливая высокие электро- и теплопроводность. Металлическая связь является довольно сильной, о чем свидетельствуют прочность и высокая температура плавления многих (хотя и не всех) металлов.

Помимо упомянутых химических связей – ионной, ковалентной и металлической – атомы связываются посредством ван-дер-ваальсовой и водородной связей.

Ван-дер-ваальсовая связь имеет место в кристаллах, состоящих из молекул с насыщенными связями (O_2 , N_2 , Cl_2 , Br_2 и др.) или из атомов инертных элементов. Название связи происходит от имени нидерландского физика Я.Д. Ван-дер-Ваальса (J.D. Van der Waals), который для объяснения свойств газов и жидкостей предложил в 1873 г. уравнение состояния, учитывающее межмолекулярные взаимодействия. Механизм этого вида связи состоит в мгновенном возникновении электрических диполей в молекуле вследствие флуктуаций межатомных расстояний (отсюда еще одно название – *флуктуационная связь*). Квантово-механический расчет энергии взаимодействия диполей показал, что она обратно пропорциональна шестой степени расстояния между атомами. Ван-дер-ваальсову связь называют также *молекулярной*, поскольку она связывает частицы в молекулярных кристаллах (см. 3.1.8). Энергия этой связи очень мала, о чем свидетельствуют чрезвычайно низкие температуры плавления веществ, в которых они реализуются.

Водородная связь осуществляется в результате кулоновского взаимодействия иона H^+ (протона) с «дополнительным» отрицательным ионом азота, кислорода, фтора и др. Она не образуется с ионами, с которыми водород вступает в ковалентную связь. Энергия водородной связи приблизительно равна 0,1 эВ, т.е. на порядок меньше энергии ковалентной связи.

Образование водородной связи можно объяснить следующим образом. Электронотрицательный атом, «оттягивая» электрон от ядра атома водорода, приобретает положительный заряд, равный заряду протона. Этот протон и осуществляет связь между атомами.



Рис. 1.6. Водородная связь (пузырьки) между молекулами воды

Из-за малого размера ядра атома водорода водородная связь осуществляется только между двумя атомами.

Типичным примером водородной связи является связь между молекулами воды (рис. 1.6). Атом кислорода одной молекулы воды и атом водорода другой молекулы образуют диполь с зарядами $+q$ и $-q$ на полюсах. Притяжение между этими зарядами приводит к возникновению водородной связи. Длина водородной связи ($r_{OH} = 2,76 \text{ \AA}$) значительно больше длины ковалентной связи H-O в молекуле воды ($r_c = 0,96 \text{ \AA}$).

Наличием водородных связей объясняется своеобразие структуры и физических свойства воды и водных растворов. Кристаллическая структура льда представляет собой тетраэдрическую сетку водородных связей, в которой имеется большое количество пустот. При плавлении льда эти пустоты частично заполняются молекулами воды, и поэтому плотность воды выше плотности льда.

Водородные связи могут быть не только межмолекулярными, но и внутримолекулярными. Внутримолекулярные водородные связи стабилизируют глобулярную структуру атомов белков; влияют на свойства древесины и бумаги, построенных из волокон целлюлозы; ответственны за уникальную структуру молекул нуклеиновых кислот, содержащихся во всех живых организмах.

На рис. 1.7 приведены схемы основных видов межатомного взаимодействия в конденсированных телах.



Рис. 1.7. Основные виды связи между атомами (ионами) в конденсированных телах: а – ионная связь в кристалле хлористого натрия; б – металлическая связь; в – ковалентная связь между атомами алмаза; г – связь Ван-дер-Ваальса между атомами аргона; д – водородная связь в молекуле H₂O.

Химические связи классифицируют по ряду других признаков. Важнейшим из них является энергетический. Энергию связи многоатомных молекул определяют как энергию диссоциации. Для многоатомных молекул эта величина является условной и отвечает энергии такого процесса, при котором данная химическая связь исчезает, а все остальные остаются без изменения. По энергетическому признаку связи подразделяют на сильные (≥ 500 кДж/моль), слабые (от 100 до 15 кДж/моль) и ван-дер-ваальсовы (≤ 5 кДж/моль). Параметрами связей являются равновесные междеревые расстояния (длины связей); валентные углы; частоты колебаний, относенные к паре связанных атомов; поляризуемость; электрической дипольный и магнитный моменты химической связи. Значения параметров получают экспериментально, например, оценивая распределение электронной плотности рентгенографическими методами (см. 13.2.2).

1.2.4. Структура молекула

Для описания молекул используют химическую и структурную формулы. В химической формуле молекулы (брутто-формула) все входящие в нее атомы обозначены химическими символами элементов и цифрами, соответствующим количеством одинаковых атомов. Структурная формула отражает порядок расположения атомов в молекуле и связи между ними. Число атомов в молекуле может находиться в пределах от двух (H_2 , HCl, CO) до сотен и тысяч (белки, витамины, синтетические полимеры). Энергия химической связи в молекуле составляет несколько эВ/электронный. Для отрыва от молекулы атомов или атомных групп необходимо сообщить молекуле определенную энергию (энергия диссоциации).

Молекулы с открытыми (незамкнутыми) электронными оболочками, т.е. с неспаренными электронами на внешних молекулярных орбиталях (например, OH, CH_2 , NH_2), называют свободными радикалами. Молекулы и радикалы с нескомпенсированным электрическим зарядом, возникающим при отрыве или перераспределении электронов в нейтральной молекуле (например, H_2^+ , H_2^-), получили название молекулярных (или радикальных) ионов. Радикалы и ионы в обычных условиях неустойчивы, но в ионизированном состоянии (например, в космическом пространстве) могут существовать долго.

Близкими к молекулам образования являются так называемые ван-дер-ваальсовы молекулы и ионные кластеры. Ван-дер-ваальсовы молекулы – связанное состояние нескольких атомов и молекул, возникающее за счет слабого дальнодействующего (ван-дер-ваальсового) взаимодействия. Кластер – система из большого числа слабо связанных атомов или молекул. Кластеры занимают промежуточное положение между ван-дер-ваальсовыми молекулами и коллоидными частицами размером 1–100 нм. Если кластер содержит ион, то он называется кластерным ионом. Кластерные ионы – сложные ионы, состоящие из простых ионов и комплекса атомов

или молекул, которые сохраняют свою индивидуальность в составе кластерного иона. Например, кластерный ион $K^+(H_2O)_8$ состоит из иона калия и 8 молекул воды. Энергия диссоциации кластерных ионов ($-0,1-1$ эВ) больше, чем ван-дер-ваальсовых молекул ($-0,001-0,1$ эВ), но меньше, чем молекул с химической связью ($-1-10$ эВ). Ван-дер-ваальсовы молекулы могут образовываться при низких температурах, например, при истечении газа из сопла в вакуум. Кластерные ионы служат ядрами конденсации паров воды и других жидкостей, они образуются также в газоразрядной низкотемпературной плазме и присутствуют в атмосфере Земли.

В зависимости от числа валентных электронов, принимающих участие в образовании химической связи, атомы могут быть связаны в молекулы однарными, а также кратными (двойными, тройными и четверными) связями (например, однарная связь C-C в молекуле этана C_2H_6 , тройная связь $C\equiv C$ в молекуле ацетилена C_2H_2). Кратные связи – химические связи, которые образованы более чем одной парой электронов. По признаку симметрии молекулярных орбиталей, образующих связи, различают σ -, π - и δ -связи. Однарная связь образуется двумя валентными электронами (σ -электронами), двойная и тройная – соответственно четырьмя и шестью π -электронами.

В некоторых случаях химические связи образуются четным числом электронов. Так, в стабильном ионе H_2^+ связь образована одним электроном, в ионе H_3^+ , имеющем структуру равностороннего треугольника, три связи H-H образованы всего лишь двумя электронами. Кроме того, все электроны внешней электронной оболочки атомов принимают участие в химической связи. Например, в молекуле аммиака NH_3 два из пяти внешних электронов атома азота не принимают участия в образовании связей и называются *неделюющей парой электронов*. В молекулах с сопряженными связями типа бензола (C_6H_6) электроны, связывающие атомы углерода, равномерно распределены по всему кольцу.

Форма молекулы определяется пространственным расположением в ней атомов, которое характеризуется длинами связей и углами между ними (валентные углы). Длинна химической связи меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов, образующих связь (ван-дер-ваальсов радиус – половина межъядерного расстояния между ближайшими одноименными атомами, не связанными между собой химической связью и принадлежащими разным молекулам). Между кратностью и длиной связи существует корреляция: с ростом кратности химическая связь между атомами упрочняется. Например, длинны связей C-C, C=C, C \equiv C соответственно равны 1,50, 1,35 и 1,20 Å. Длинна связи зависит от ее окружения атомами в молекуле. Например, длинна связи C-H в группе $-CH_3$ составляет 1,10 Å, а в группах $=CH_2$ и $\equiv CH$ 1,08 и 1,05 Å соответственно.

Валентные углы между одними и теми же связями в разных молекулах могут различаться из-за взаимного отталкивания электронных пар в валентной оболочке многовалентных атомов. Наиболее стабильное расположение электронных пар достигается тогда, когда силы взаимного отталкивания минимальны, т.е. при максимально возможном удалении электронных пар друг от друга.

Молекула, в которой три атома связаны между собой двумя электронными парами, имеет линейную форму, причем электронные пары располагаются по обе стороны от ядра центрального атома (рис. 1.8, а). Примером такой молекулы является хлорид ртути ($HgCl_2$). При наличии трех пар электронов конфигурация молекулы будет тригональной с валентными углами по 120° (рис. 1.8, б), например, в молекуле треххлористого бора. Наиболее часто встречается конфигурация молекулы с четырьмя парами электронов. В этом случае реализуется тетраэдрическое расположение атомов с углами между связями $109^\circ 28'$ (рис. 1.8, в). Примерами такого расположения атомов являются алмаз (рис. 1.5, б), метан и катион аммония.



Рис. 1.8. Электронные пары в молекулах: а - линейной тригональной; б - тригональной четырехугольной; в - тетраэдрической атомной

Во взаимном отталкивании электронов паряду со связывающими электронами, принимающими участие в образовании ковалентной связи, участвуют неподеленные пары электронов на s - и p -оболочках. Например, в молекуле хлорида олова учитывают отталкивание между двумя парами связывающих электронов и одной неподеленной парой несвязывающих электронов (рис. 1.9, а). Поэтому молекула $SnCl_2$ имеет форму, характерную для тригонального расположения трех пар электронов. Молекулы аммиака и воды, в создании которых участвуют неподеленные пары электронов (рис. 1.9, б, в), образуют тетраэдрическую конфигурацию. Известны атомы с пятью, шестью и семью электронными парами, образующие различные структуры в зависимости от числа неподеленных пар электронов.

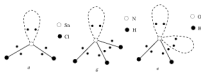


Рис. 1.9. Связывающие и неподеленные пары электронов в молекулах: а – аммиак; б – хлорид водорода; в – вода

В связи с тем что электростатическое отталкивание между неподеленной и связывающей парами сильнее, чем между двумя связывающими парами, имеются отклонения от обсуждавшегося выше «правильных» структур. Так, угол между связями в аммиаке и воде равен не $109^{\circ}28'$, как можно предположить, а $106^{\circ}7'$ и $104^{\circ}27'$ соответственно.

1.2.5. Внутренняя энергия молекулы

Внутренняя энергия – основная характеристика молекулы, которая определяет ее состояние и свойства и зависит от взаимного расположения и движения составляющих ее частей. Поскольку молекула является квантовой системой, ее внутренняя энергия квантуется, т.е. может принимать лишь определенные значения.

Внутренняя энергия молекулы E приближенно равна сумме энергий электронных движений $E_{эл}$, колебаний ядер $E_{колеб}$ и вращения молекулы $E_{вр}$:

$$E = E_{эл} + E_{колеб} + E_{вр} \quad (1.9)$$

Соотношение между этими величинами

$$E_{эл} : E_{колеб} : E_{вр} = 1 : \sqrt{m\overline{M}} : m\overline{M}, \quad (1.10)$$

где m – масса электрона; M – массы ядер атомов в молекуле. Поскольку $m\overline{M} = 10^{-5} - 10^{-3}$, то

$$E_{эл} \gg E_{колеб} \gg E_{вр} \quad (1.11)$$

Обычно $E_{эл}$ составляет несколько эВ (сотен кДж/моль), $E_{колеб} \sim 10^2 - 10^4$ эВ, $E_{вр} \sim 10^5 - 10^7$ эВ.

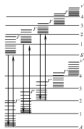


Рис. 1.10. Схемы уровней энергии атомарной молекулы A и B – электронные уровни; $1, 2, 3, 4$ – колебательные уровни; v', v'', v''' – колебательные квантовые числа; J и J' – вращательные квантовые числа

электронное позволяет определить электронные уровни энергии в молекуле, а решение уравнения для ядер – колебательные и вращательные уровни энергии.

Молекула (ион, радикал) характеризуется электронными состояниями и равновесной конфигурацией. Электронные состояния – квантовые состояния молекулы, соответствующие распределению электронов на энергетических уровнях. Разным электронным состояниям молекулы отвечают различные равновесные конфигурации – расположение атомных ядер в молекуле, соответствующее минимуму ее потенциальной энергии. Электронные состояния, в которых молекула обладает наименьшей энергией, называются основными, остальные – возбужденными. Для перевода молекулы из основного состояния в возбужденное ей необходимо сообщить энергию порядка $1 - 10$ эВ.

Каждое электронное состояние молекулы характеризуется потенциальной поверхностью (или поверхностью потенциальной энергии). Это функция, которая описывает зависимость потенциальной энергии молекулы от меж-ядерных расстояний, длин связей и валентных углов. Минимуму на потенциальной поверхности соответствует устойчивое (основное) электронное состояние молекулы, и термин «равновесная конфигурация» часто относят только к этому состоянию.

Каждому из указанных типов движений соответствует набор дискретных уровней энергии. Молекулы характеризуются совокупностью далеко отстоящих друг от друга электронных уровней, расположенных значительно ближе друг к другу колебательных уровней и еще более близких друг к другу вращательных уровней (рис. 1.10).

Уровни энергии молекулы определяют путем решения полного уравнения Шредингера (см. 5.1.2), которое учитывает электростатическое взаимодействие электронов с ядрами, электронов друг с другом, а также кинетическую энергию электронов и ядер. Численные решения уравнения Шредингера получены только для простых двухатомных молекул. Для определения уровней энергии в более сложных молекулах полное уравнение Шредингера разделяют на отдельные уравнения – для электронов и для ядер. Решение уравнения Шредингера для

В возбужденных электронных состояниях молекулы находятся очень короткое время (обычно около 10^{-8} с), после чего переходит в состояние с меньшей энергией, испуская квант излучения. Однако у многих молекул квантовые переходы между возбужденными и основными состояниями запрещены правилами отбора. Это приводит к значительному увеличению времени жизни возбужденных состояний. Такие электронные состояния называют метастабильными. Правила отбора определяют возможные квантовые переходы для атомов, молекул и других взаимодействующих элементарных частиц. Они связаны с симметрией квантовых систем, т.е. с неизменностью их свойств при преобразованиях координат и времени, а также с законами сохранения. В замкнутой системе, которой является молекула, абсолютно исключаются переходы, связанные с нарушением законов сохранения энергии, импульса, момента импульса, электрического заряда и т.д.

Электронные уровни энергии соответствуют равновесным конфигурациям молекулы. На рис. 1.10 это уровни A и B с определенными значениями энергии E_n , наименьшее из которых соответствует основному электронному состоянию. Набор электронных состояний молекулы определяется свойствами ее электронной оболочки.

Электронные уровни молекулы определяются совокупностью квантовых чисел, характеризующих состояние всех электронов молекулы. Квантовое число S определяет абсолютную величину полного спинового момента всех электронов. Химически устойчивые молекулы имеют, как правило, четное число электронов, и для них $S = 0, 1, 2, \dots$ для основного электронного уровня типично $S = 0$, для возбужденных – $S = 0$ и $S = 1$. Уровни с $S = 0$ называются синглетными, с $S = 1$ – триплетными (так как их мультиплетность $k = 2S + 1 = 3$, см. 1.1.5). В случае двухатомных и линейных трехатомных молекул электронные уровни характеризуются значением квантового числа Λ , определяющего абсолютную величину проекции полного орбитального момента всех электронов на ось молекулы. Уровни с $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$ обозначаются соответственно $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$, а мультиплетность k указывается индексом слева вверху (например, ${}^3\Sigma, {}^3\Pi$). Информацию об электронных уровнях молекул получают, изучая молекулярные спектры (см. 1.2.6).

Колебательные уровни энергии молекул обусловлены тем, что колебания отдельных атомов в многоатомной молекуле не являются независимыми. Сложные колебания такой системы можно разделить на независимые гармонические колебания (их называют нормальными колебаниями), каждое из которых характеризуется определенной частотой. Решение уравнения Шрёдингера для двухатомной молекулы приводит к дискретным колебательным уровням молекулы, отстоящим один от другого на величину $h\nu_0$, где ν_0 – частота нормальных колебаний (см. рис. 1.11). Расстояния между колебательными уровнями энергии убывают

с ростом v , а максимальное значение колебательной энергии молекулы равно энергии ее диссоциации.

В многоатомной молекуле, состоящей из $N \geq 3$ атомов и имеющей f колебательных степеней свободы ($f = 3N - 5$ для линейных и $f = 3N - 6$ для нелинейных молекул), каждое электронное состояние характеризуется f нормальными колебаниями с частотами ν_i ($i = 1, 2, 3, \dots, f$) и сложной системой колебательных уровней энергии:

$$E_{\text{vib}} = \sum_{i=1}^f h\nu_i \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right), \quad (1.12)$$

где ν_i – квантовые числа колебательных уровней.

Вращательные уровни энергии молекул можно качественно описать с помощью модели жесткого волчка, т.е. рассматривая молекулу как твердое тело с определенными моментами инерции. Энергия вращения двухатомной или линейной трехатомной молекулы определяется выражением

$$E_{\text{rot}} = M^2 / (2I), \quad (1.13)$$

где I – момент инерции молекулы относительно оси, перпендикулярной оси молекулы; M – вращательный момент количества движения. Согласно правилам квантования,

$$M^2 = \frac{h^2}{4\pi^2} J(J+1), \quad (1.14)$$

где $J = 1, 2, 3, \dots$ – вращательное квантовое число (рис. 1.10). Тогда

$$E_{\text{rot}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) = hB J(J+1), \quad (1.15)$$

где $B = \frac{h}{8\pi^2 I}$ – вращательная постоянная, которая определяет масштаб расстрой между уровнями энергии, уменьшающийся с увеличением масс ядер и межъядерных расстояний.

1.2.6. Молекулярные спектры

Молекулярные спектры – спектры поглощения, испускания или рассеяния, возникающие при квантовых переходах молекул из одного энергетического состояния в другое. Типичные молекулярные спектры – полосатые, т.е. имеют вид полос различной ширины в УФ, видимой и ИК областях спектра. При достаточной разрешающей способности спектральных приборов полосы распадаются на совокупность близко расположенных линий. Структура молекулярных спектров значительно сложнее, чем атомных

(см. 1.1.5), различна для разных молекул и усложняется с увеличением числа атомов в молекуле.

В соответствии с тремя уровнями энергии в молекуле – электронной, колебательной и вращательной (рис. 1.10), молекулярные спектры состоят из совокупности электронных, колебательных и вращательных спектров, наблюдаемых в широком диапазоне электромагнитных волн – от радиочастот до рентгеновской области спектра. Частоты переходов между вращательными уровнями энергии обычно попадают в микроволновую область ($0,03 - 30 \text{ см}^{-1}$ в шкале волновых чисел), частоты переходов между колебательными уровнями – в ИК область ($40 - 10^4 \text{ см}^{-1}$), а частоты переходов между электронными уровнями – в видимую и УФ области спектра ($10^4 - 10^8 \text{ см}^{-1}$). Это деление условно, так как часто вращательные и электронные переходы попадают в ИК область, а колебательные – в область видимого излучения.

Обычно электронные переходы сопровождаются изменением колебательной энергии молекулы, а при колебательных переходах изменяется и вращательная энергия. Поэтому весь молекулярный спектр представляет собой системы электронно-колебательных полос, а при высоком разрешении спектральной аппаратуры обнаруживается их вращательная структура. Интенсивность линий и полос в молекулярных спектрах определяется вероятностью соответствующего квантового перехода. Наиболее интенсивные линии соответствуют переходам, разрешенным правилами отбора.

Спектры в ИК, видимой и УФ областях излучения называются оптическими спектрами. К молекулярным спектрам относят также оже-спектры и спектры рентгеновского излучения (см. 13.2.2).

Часто электронные молекулярные спектры возникают при изменении электронной энергии молекул, если при этом не меняются колебательная и вращательная энергия. Электронные молекулярные спектры регистрируют как при поглощении (спектры поглощения), так и при испускании излучения (спектры люминесценции). В спектрах поглощения наблюдаются переходы из основного (полностью симметричного) электронного состояния в возбужденные электронные состояния. Очевидно, что для осуществления такого перехода типа симметрии возбужденного состояния молекулы и ее дипольного момента должны совпадать. Так как электрический дипольный момент молекулы не зависит от спина, то при электронном переходе спин не изменяется, т.е. разрешены переходы между состояниями с одинаковой мультиплетностью.

Колебательные спектры наблюдаются при изменении колебательной энергии молекул (электронная и вращательная энергия при этом не должны меняться). Нормальные колебания молекул обычно представляют как набор независимых гармонических осцилляторов (осциллятор – физическая система, совершающая гармонические колебания). Разрешенными колебательными переходами считаются только те, которые сопро-

возбужден изменением одного из квантовых чисел ν на единицу. Таким переходом соответствуют основные колебательные полосы, они в колебательных спектрах наиболее интенсивны (рис. 1.11).



Рис. 1.11. Электронно-колебательный спектр молекул N_2 в ближней УФ области. Группы полос соответствуют различным переходам $\Delta v = v' - v''$ (рис. 1.10)

Вращательные спектры молекул в чистом виде выделить трудно. Обычно анализируют вращательную структуру колебательных и электронных спектров. При заданных $\Delta E_{\text{эл}}$ и $\Delta E_{\text{кол}}$ наблюдают отдельные вращательные линии, на которые распадается колебательные полосы.

Электронные молекулярные спектры дают информацию об электронных оболочках, возбужденных уровнях энергии и энергии диссоциации молекул. По колебательным спектрам находят характеристические частоты колебаний, соответствующие валентно в молекуле определенным типам химических связей (например, C=C, C=C, C-H, N-H и др. для органических молекул), устанавливают пространственную структуру молекул, различают цис- и транс-изомеры (см. 4.1). Исследование вращательных спектров, а также вращательной структуры электронных и колебательных спектров с большой точностью позволяет (по найденным из опыта моментам инерции молекул) определить параметры равновесных конфигураций – длины связей и валентные углы. Молекулярные спектры используют также в спектральном анализе для определения состава вещества (см. 13.3).

1.2.7. Свойства молекул

Химические и большинство физических свойства молекулы обусловлены активностью электронов на ее внешней электронной оболочке. Внешние электроны определяют оптические спектры молекулы, которые характеризуют ее строение (симметрия, изомерия, природа химической связи и т.д.). Индивидуальность спектров молекул, которая определяется частотой колебаний атомов и групп атомов в молекуле, позволяет осуществлять качественный и количественный спектральный анализ вещества. Электронные уровни энергии молекулы изучают методами ультрафиолетовой, фотоэлектронной и рентгеноэлектронной спектроскопии (см. 13.3). Колебательные уровни энергии проявляются в ИК спектрах и спектрах комбинационного рассеяния света. Частоты вращательных колебаний обычно попадают в микроволновую область спектра.

Электрические свойства молекулы определяются ее дипольным моментом

$$\mu = \sum_i q_i r_i.$$

где q_i – заряды составляющих молекулу частиц; r_i – их радиусы-векторы относительно произвольно выбранного начала координат. Если $\mu \neq 0$, молекулу называют полярной в отличие от неполярной молекулы с $\mu = 0$. Электрический дипольный момент обычно измеряют в дебаях: 1Д = $3,3 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Для полярных молекул величина μ составляет от долей до десятка дебайс (например, для SO_2 $\mu = 1,58$ Д, для KCl $\mu = 10,27$ Д).

Во внешнем электрическом поле молекула поляризуется, т.е. приобретает индуцированный дипольный момент. Поляризация вещества, состоящего из полярных молекул, происходит вследствие ориентации молекул вдоль поля или возникновения индуцированных дипольных моментов за счет электронной поляризуемости молекул (см. 9.2). Измерение диэлектрической проницаемости и поляризации вещества дает возможность приблизительно оценивать поляризуемость и величину дипольных моментов отдельных молекул. Это позволяет делать выводы о структуре молекулы – симметрии, распределении электронной плотности, наличии и расположении тех или иных групп атомов.

Магнитные свойства молекулы обусловлены взаимным расположением входящих в нее атомов и строением их электронных оболочек. Орбитальный и спиновый магнитные моменты молекулы определяют соответственно с помощью выражений:

$$\mu L = -\mu_B L,$$

$$\mu S = -g_S \mu_B S,$$

где L и S – электронные орбитальный и спиновый моменты молекулы; μ_B – магнетон Бора; g_S – множитель Ланде (A. Lande, немецкий физик), или фактор магнитного расщепления уровней энергии атома в магнитном поле (см. 10.3.2). В состоянии, когда $L = S = 0$, молекула может иметь небольшой магнитный момент, который возникает из-за вращения как самой молекулы, так и составляющих ее атомных ядер.

Большинство молекул диамагнитны, т.е. не имеет постоянного магнитного момента. Поведение таких молекул в магнитном поле зависит от их магнитной восприимчивости (см. 10.3.1). Парамагнитные молекулы, обладающие постоянным магнитным моментом, во внешнем магнитном поле ориентируются в направлении поля. Постоянным магнитным моментом, связанным со спином и с орбитальным движением электронов, могут обладать как электронная оболочка, так и атомные ядра. Парамагнитные молекулы (имеющие неспаренный электрон) исследуют с помощью электронного парамагнитного резонанса (см. 13.3.1). В спектрах ядерного магнитного резонанса проявляется взаимодействие спиновых моментов атомных ядер, зависящее от электронной структуры молекулы и элек-

тронного окружения каждого атома. На основании спектров ЯМР судят о направленности химических связей и взаимном расположении атомов в молекуле.

Изучение строения и свойств молекул имеет фундаментальное значение для существования в целом, в частности, для молекулярной биологии и молекулярной генетики.

Молекулярная биология наследует основные проявления жизни на молекулярном уровне. Основной постулат молекулярной биологии заключается в том, что наследственная информация живых организмов содержится в азотистых кислотах (ДНК и РНК) и реализуется в клетках в форме белковых молекул, с которыми связаны все основные проявления жизни. Исползование идей и методов физики и химии для решения генетических проблем привело к возникновению (середина XX в.) молекулярной биологии, основные достижения которой – установление химической природы гена (1953 г.) и расшифровка способов записи и реализации наследственной информации в организме.

1.3. Конденсированное тело

Конденсированное состояние вещества (конденсированное тело) – понятие, объединяющее твердые тела и жидкости по наличию связи между атомными частицами (атомами, молекулами, ионами) в отличие от газов, где такая связь отсутствует. Конденсированное тело сохраняет свой объем, поскольку средней энергии теплового движения частиц не хватает на тепмодинамический разрыв связей. Мерой связи атомных частиц служат температура испарения (в жидкости) и температура сублимации (в твердом теле).

1.3.1. Фазовое состояние вещества

Вещество – вид материи, состоящей из элементарных частиц: электронов, протонов и нейтронов, масса покоя которых не равна нулю. Взаимодействие между частицами вещества осуществляется посредством физических полей. Физические поля – особая форма материи, физические системы, обладающие бесконечно большим числом степеней свободы: поле тяготения (гравитационное поле), поле ядерных сил, электромагнитное поле. Кванты полей, переносящих электромагнитное, гравитационное и ядерное взаимодействия, представляют собой квантисты (см. 3.3.1) с целочисленным спином и в отличие от вещества с нулевой массой покоя.

В классической физике вещество и поле противопоставлялись друг другу как два вида материи, у первого из которых структура дискретна, а у второго непрерывна. Лежащее в основе квантовой теории представление о двойственной корпускулярно-волновой природе микроробъектов устранило это противопоставление. Выявление взаимосвязи вещества и поля позволило разделить категории вещества и материи, которые на протяжении веков отождествлялись в философии и науке. Философское значение

осталось за категорией материя, а понятие вещества сохранилось в физике и химии.

В земных условиях известны четыре состояния вещества: твердые тела, жидкости, газы, плазма. Термодинамика оперирует понятием *фазы* – термодинамически равновесного состояния вещества, отличающегося по физическим свойствам от других возможных состояний (других фаз) этого же вещества (см.6.1). Фаза – более общее понятие, чем индивидуальное вещество. Одно вещество может существовать в виде разных фаз, например агрегатных состояний и полиморфных модификаций. *Полиморфизм* – способность твердых веществ и жидких кристаллов существовать в двух или нескольких формах, отличающихся кристаллической структурой и свойствами.

Газовое, жидкое или кристаллическое состояния вещества различаются закономерностями движения структурных частиц (атомов, молекул) и степенью упорядоченности структуры. Разные кристаллические фазы одного и того же вещества могут отличаться друг от друга структурой (см. 3.1), электрическими и магнитными свойствами, например наличием или отсутствием сверхпроводимости (см. 10.7.), а также плотностью, модулем упругости, температурой плавления и другими свойствами. Жидкие фазы различаются между собой концентрацией компонентов, наличием или отсутствием сверхтекучести (см. 2.1.3), анизотропией механических и электрических свойств (например, у жидких кристаллов, см. 2.3.2) и т.д.

Любой образец вещества представляет собой термодинамическую систему (гомогенную или гетерогенную). *Гомогенная система*, свойства которой постоянны или изменяются в пространстве непрерывно, однофазна, т.е. не имеет внутренних поверхностей раздела. *Гетерогенная система* содержит как минимум две фазы. Например, несмешивающиеся между собой вода и четыреххлористый углерод образуют двухфазную систему, вода в равновесии со льдом и паром – трехфазную. В гетерогенной системе фазы разделены поверхностями раздела.

Одновременное существование термодинамических фаз в многофазной системе называют *фазовым равновесием*. В равновесии могут находиться, например, жидкость со своим насыщенным паром, две несмешивающиеся жидкости, две фазы ферромагнетика с разным направлением осей легкого намагничивания (см. 11.3.3), нормальная и сверхпроводящая фазы металла во внешнем магнитном поле (см. 10.7) и т.д. Переход вещества из одной фазы в другую при изменении внешних условий – температуры, давления, магнитного или электрического поля и т.д. – называют *фазовым переходом*, или *фазовым превращением* (см. 6.3)

В современной физике выделялось направление, изучающее вещества в твердом и жидком состояниях, – физика конденсированного состояния.

1.3.2. Упорядоченность конденсированного состояния

Конденсированное тело характеризуется упорядоченностью (наличием пространственной корреляции) в расположении структурных частиц вещества, а также в ориентации их магнитных и дипольных электрических моментов. Упорядоченность на расстояниях, сравнимых с межатомными, называют *ближним порядком*, а упорядоченность в пределах сотен и тысяч таких расстояний – *дальним порядком*. В жидкостях и аморфных твердых телах существует только ближний порядок. В кристаллах правильное чередование атомов на одних и тех же расстояниях друг от друга повторяется для сколь угодно отдаленных атомов, т.е. существует дальний и ближний порядок. Основным признаком дальнего порядка является симметрия кристаллов (см. 3.1.1). Состояние вещества, характеризующее наличием дальнего порядка, называют *упорядоченной фазой*, а состояние, в котором дальний порядок отсутствует, – *неупорядоченной фазой*.

Различают следующие основные виды упорядочения: координационное, ориентационное и магнитное.

Координационное упорядочение характеризует порядок расположения частиц вещества в конденсированном теле. В жидкости вероятность пребывания атома в любой точке с пространственной координатой r в среднем одинакова, а ее средняя удельная плотность $\bar{\rho}$ не зависит от r . Однако в жидкости существует корреляция в расположении соседних атомов. Корреляционная функция, описывающая отклонения $\delta\rho = \rho - \bar{\rho}$ в разных точках жидкости,

$$\Phi(r - r') = \delta\rho(r) \delta\rho(r')$$

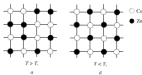
отлична от нуля при $|r - r'| < R_c$, где R_c – радиус корреляции. Таким образом, расположение атомов жидкости на расстояниях, меньших R_c , отвечает критерию «ближний координационный порядок». Отклонение ρ от $\bar{\rho}$ называется *параметром порядка*.

При кристаллизации возникает периодическое пространственное изменение ρ , так как атомы в кристаллах занимают положение в узлах кристаллической решетки (см. 3.1.2). Средняя плотность $\bar{\rho}$ становится периодической функцией координат. Это означает, что в кристаллах имеет место дальний координационный порядок, т.е. существует упорядоченная фаза.

Высокотемпературная фаза кристалла является неупорядоченной. Переход из неупорядоченной фазы в упорядоченную происходит в результате фазового перехода. Так, сплав, содержащий равные количества Cu и Zn, при высоких температурах представляет собой неупорядоченную фазу. Уменьшение кристаллической (кубической) решетки заняты с равной вероятностью атомами Cu и Zn (рис. 1.12, а). Средняя удельная плотность атомов

Св (\bar{r}_{Cu}) или атомов Zn (\bar{r}_{Zn}) не зависит от координат узла. При понижении температуры атомы Cu и Zn занимают места в узлах решетки в определенном порядке, в результате чего образуется упорядоченная фаза (рис. 1.12, б). Если ввести параметр порядка $\eta(r) = \bar{r}_{Cu} - \bar{r}_{Zn}$, то при высокой температуре $\eta(r) = 0$, а при низкой $\eta(r) = \pm 1/2$ ($\bar{r}_{Cu} - \bar{r}_{Zn}$).

Рис. 1.12. Схема расположения атомов Cu и Zn в кубической решетке сплава CuZn при высокой (а) и низкой (б) температурах: T_1 - температура фазового перехода



Координационное упорядочение в кристаллах происходит постепенно. При $T > T_1$ параметр порядка $\eta = 0$ и в фазе нет дальнего порядка, есть лишь ближний порядок. При понижении температуры до T_1 параметр порядка постепенно возрастает, а радиус корреляции $R_c \rightarrow \infty$, поэтому ближний порядок превращается в дальний. При повышении температуры упорядоченной фазы происходит обратимый процесс: разупорядочивающее тепловое движение интенсифицируется, что при $T > T_1$ приводит к нарушению корреляции в расположении атомов, т.е. к потере дальнего порядка.

В жидкости, состоящей из анизотропных, но случайно ориентированных молекул, может происходить фазовый переход из изотропного состояния в анизотропное, в котором молекулы имеют преимущественную ориентацию (например, в жидких кристаллах). Причиной такого ориентационного упорядочения является спонтанная поляризация молекул жидкости, а параметром порядка этого состояния служит константа анизотропии диэлектрической проницаемости, равная нулю в изотропной жидкости и отличная от нуля в жидком кристалле.

Магнитное упорядочение состоит в том, что магнитные моменты атомов, ориентированные в веществе при высоких температурах беспорядочно и независимо (парамагнетик, см. 10.3.2), при понижении температуры упорядочиваются. Ниже некоторой температуры (точки Кюри) магнитные моменты могут иметь одинаковое направление и ориентацию (ферромагнетик, см. 10.3.1) либо одинаковое направление, но разные ориентации (антиферромагнетик, см. 10.3.4). Параметром порядка в ферромагнетиках является намагниченность.

Перечисленные виды упорядочения имеют в качестве параметра порядка классические характеристики структуры или свойств вещества. Од-

нако существует группа упорядочивающихся конденсированных тел, параметром порядка которых является волновая функция всего образца. Такое квантовое упорядочение имеет место в сверхтекучем состоянии жидкого гелия и в сверхпроводящей фазе металлов. Оно характеризуется согласованным пространственным квантованием, когда волновые функции частиц оказываются скоррелированными во всем образце в целом, а не являются независимыми в разных точках образца.

Параметр порядка определяют экспериментально путем прямых измерений какого-либо свойства вещества (например, намагниченности или спонтанной поляризации) либо путем оценки структурных параметров, например корреляционного радиуса R_c вещества по данным рентгено- или нейтроннографических исследований (см. 13.2.2).

Упорядоченность конденсированных тел обуславливает характерные топологические свойства их структуры. *Топология* – раздел математики, изучающий свойства фигур, которые не изменяются при любых деформациях, производимых без разрывов и склеиваний. Представление структурных формул веществ в виде графов (граф – совокупность точек и пар этих точек, соединенных линиями) позволяет пользоваться достижениями теории графов – раздела математики, особенность которого – геометрический подход к изучению объектов. С помощью теории графов удалось описать парциальную электронную плотность, сдвиг в спектрах ЯМР различных веществ, физико-химические характеристики атомов и молекул.

Структурная (геометрическая) топология сформировалась в 1960-х годах на основе работ немецкого химика Г. Шила (G. Schill). Методами структурной топологии анализируют молекулярные полимеры – молекулы, имеющие форму тетраэдра, куба, додекаэдра и т.д. Это стало базой для синтеза необычных молекул: *селеном* – органических молекул, имеющих форму винтовой поверхности; *физзереом* – замкнутых сферондальных многогранников углерода C_{60} и C_{70} ; соединений, обладающих так называемой *мультисвязной связью*, т.е. мультисвязной связью между фрагментами молекулы, которая определяется не химическим взаимодействием атомов, а специфическим пространственным расположением ее фрагментов.

Топологический анализ дефектов структуры вещества позволяет простыми средствами выявлять ее качественные особенности, которые служат основой для нестандартного описания конденсированных сред.

Основу современного представления о структуре вещества составляет концепция атома как мельчайшей частицы химического элемента, сохраняющей его свойства. За время существования физики она претерпела изменения: от идеи об атомистическом строении материи до современного понимания квантовой природы атома. Не менее важной для понима-

мая структуры вещества стала концепция химической связи как меры сил, обуславливающих соседствие атомов в молекулы. Совокупность атомов и/или молекул образует фазу, которая является более общей по отношению, чем индивидуальное вещество, существующее в виде разных фаз. Структура конденсированных фаз определяется взаимодействием частиц (атомов, молекул) и степенью их упорядоченности, характеризующей дальним (кристаллы) или ближним порядком (аморфные твердые тела, жидкости). Закономерности организации структуры конденсированных тел имеют фундаментальное значение для естествознания в целом.

Глава 2

ЖИДКОСТЬ

Жидкость – вещество в конденсированном состоянии, промежуточном между твердым и газообразным. Жидкие тела текучи, не имеют определенной формы, могут образовывать свободную поверхность и стремятся сократить свой объем.

Около 250 лет до н. э. Архимед предложил модель идеальной жидкости и открыл самый древний физический закон, названный его именем. Одним из основоположников гидростатики считается французского физика Б. Паскаля (B. Pascal), который в 1663 г. установил основной закон этого раздела гидромеханики, известный как закон Паскаля. Л. Эйлер (L. Euler) – швейцарец по происхождению, переехавший в 1727 г. в Россию, вывел уравнения движения идеальной жидкости. Выдающийся русский математик Д.И. Менделеев заложил основы теории растворов и внес в физику понятие критической температуры (1860 г.). Немецкий физик лауреат Нобелевской премии В.К. Рентген (W.K. Röntgen) довел до сведения человечества открытие X-лучей (1895 г.) и изучил основные свойства жидкости – сжимаемость, поверхностное натяжение и внутреннее трение. В Польше физик-теоретик М. Смирновский (M. Smoluchowski) выполнил классическое исследование, составившее основу молекулярно-кинетической теории флуктуаций (1904 г.) и теории броуновского движения (1906 г.), открытого еще в 1827 г. английским ботаником Р. Броуном (R. Brown). А. Эйнштейн (A. Einstein), применив статистические методы, дал фундаментальные обоснования и развил теорию броуновского движения (1905 г.). Нидерландец П. Дебай (P. Debye) внес существенный вклад в теорию электролитов (1930-е годы). Разработана итальянским физиком нобелевским лауреатом Э. Ферми (E. Fermi) квантовая статистика пружины с применением в теории жидкого состояния термина «ферми-жидкость». П.Л. Капица, советский физик, один из основателей физики низких температур и физики сильных магнитных полей, лауреат Нобелевской премии, открыл в 1938 г. сверхтекучесть жидкого гелия. Теория ферми-жидкости (1950-е годы) и сверхтекучести (1960-е годы) получили дальнейшее развитие в трудах советского физика-теоретика нобелевского лауреата Л.Д. Ландау. Значительный вклад в теорию жидкого состояния внес советский физик Я.И. Френкель – автор фундаментальных работ по молекулярно-статистической природе конденсированных тел и кинетической теории жидкостей (1947 г.).

2.1. Структура и свойства

По химическому составу различают однокомпонентные (чистые) жидкости и двух- или многокомпонентные жидкие смеси (растворы). По физической природе жидкости делят на *нормальные (обычные) жидкости*, жидкие кристаллы с сильно выраженной анизотропией и *квантовые жидкости* (жидкие ^4He , ^3He). Нормальные чистые жидкости имеют только одну жидкую фазу. ^4He может находиться в двух жидких фазах – нормальной и сверхтекучей, ^3He – в нормальной и двух сверхтекучих, а жидкокристаллические вещества – в нормальной и одной или нескольких анизотропных фазах.

Нормальные жидкости макроскопически однородны и изотропны при отсутствии внешних воздействий. Эти свойства сближают их с газами. Аморфные твердые тела являются переохлажденными жидкостями (см. 3.2.1) и отличаются от обычных жидкостей существенно большим вязкостью и численными значениями кинетических параметров.

Предложенная Арханделом модель идеальной жидкости предполагает, что последняя непрерывна, лишена вязкости и теплопроводности. В ней отсутствует внутреннее трение, т.е. нет касательных напряжений между слоями, а значит, и нет структуры. Такая модель удобна для описания течения жидкостей на достаточном удалении вотока от твердых тел и поверхностей раздела с неподвижной средой, однако она не соответствует действительности. Экспериментальные исследования, выполненные с применением методов рентгеноструктурного анализа, электронграфии и нейтронографии (см. 13.2), показали, что жидкости, подобно твердым телам, обладают определенной структурой.

2.1.1. Ближний порядок

Основная терминология, касающаяся ближнего и дальнего порядков в конденсированных средах, была приведена в 1.3. Тем не менее некоторые из этих понятий получат развитие при описании структуры жидких сред.

Порядок – наличие пространственной корреляции микроструктуры вещества в пределах всего микроскопического образца (*дальний порядок*) либо в области с конечным радиусом корреляции (*ближний порядок*). Такое определение ближнего порядка было введено работавшим в США немецким физиком Х. Бете (H.A. Bethe). В этом определении корреляция – зависимость между величинами, не сводящаяся к функциональной, *радиус корреляции* – масштаб убывания корреляционной функции. Жидкое состояние вещества, в котором дальний порядок отсутствует, называют *неупорядоченной фазой*. Тем не менее количество и взаимное расположение ближайших соседей каждой молекулы жидкости для всей жидкости одинаково. Это означает, что в жидкости существует ближний порядок.

Количество частиц dN в слое толщиной dr координационной сферы жидкости радиусом r , равным расстоянию до исследуемой до произвольно выбранной частицы, равно:

$$dN = 4\pi r G(r)^2 dr, \quad (2.1)$$

где $G(r)$ – радиальная функция распределения частиц; n – количество частиц в единице объема жидкости.

При температурах, близких к температурам плавления, функция $G(r)$ для жидкостей имеет несколько (обычно не более трех) максимумов. Их положение соответствует средним расстояниям от выбранной частицы до первых, вторых и третьих соседей (рис. 2.1).

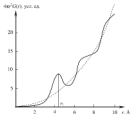


Рис. 2.1. Зависимость радиальной функции распределения частиц жидкости N_0 от расстояния до выбранной частицы

Пунктирная линия на графике – функция $4\pi r^2 G(r)$ для газа, у которого корреляция в расположении частиц отсутствует. В жидкости частица может находиться на определенных расстояниях от других частиц с большей или меньшей вероятностью. Расстояние, соответствующее максимуму функции $G(r)$, является наиболее вероятным расстоянием между частицами жидкости. Не нулевые значения минимумов на графике свидетельствуют о миграции частиц из одной координационной сферы в другую. С повышением температуры величина r_1 , соответствующая первому максимуму, растет, а число ближайших соседей частицы уменьшается. При понижении температуры максимумы на кривой $G(r)$ становятся более отчетливыми, т.е. степень ближнего порядка в жидкости увеличивается.

В изотропной жидкости, состоящей из анизотропных, но случайно ориентированных молекул, может произойти фазовый переход, приводящий к возникновению анизотропной жидкости, в которой молекулы имеют некоторую преимущественную ориентацию. Такое упорядочение про-

исходит вследствие спонтанной поляризации молекул, например, в жидких кристаллах (см. 2.3.2).

В 1.3 отмечено, что существует группа упорядочивающихся жидкостей, в которых параметром порядка являются не классические величины, а микроскопическая волновая функция всего образца. Такое квантовое упорядочивание характерно для изотопов гелия в сверхтекучем состоянии. При $T < T_c$ (T_c – температура фазового перехода) волновые функции всех частиц сверхтекучего образца скоррелированы. Совокупность волновых функций частиц сверхтекучего гелия изменяется во всем образце в целом.

2.1.2. Движение частиц

Жидкости присущи некоторые черты твердого тела (сохраняет свой объем, образует поверхность, обладает определенной прочностью при растяжении) и газа (принимает форму сосуда, в котором находится). В то же время она обладает рядом только ей присущих особенностей. Критерием, по которому определяют фазовое состояние вещества, служит величина $\delta(T, p)$ – отношение средней потенциальной энергии взаимодействия молекул к их средней кинетической энергии, зависящее от температуры T и давления p . Для твердых тел это отношение значительно больше единицы, для газов – значительно меньше, для жидкостей $\delta(T, p) \approx 1$. Это означает, что интенсивности упорядочивающих структуру жидкости межмолекулярных взаимодействий и разупорядочивающего теплового движения молекул имеют сравнимые значения. Этим определяется специфичность жидкого состояния вещества.

Молекулы жидкости взаимодействуют, совершая колебательно-вращательные движения. При колебаниях изменяются моменты инерции молекулы, потому ее вращательные уровни энергии отличаются от уровней «жесткой» молекулы с неподвижными атомными ядрами. В жидкости как конденсированной среде атомные частицы (атомы, молекулы, ионы) достаточно прочно связаны между собой. Средней энергии теплового движения частиц не хватает для разрыва связи, поэтому жидкость сохраняет свой объем. Мерой связи частиц жидкости служит теплота испарения (парообразования). Чем сильнее связи между частицами жидкости, тем выше величина удельной теплоты парообразования (табл. 2.1 и 2.2).

Жидкость обладает более «рыхлой» структурой, чем твердое тело: в ней имеются «свободные объемы», предоставляемые каждой молекуле ее соседями. Благодаря этому молекулы могут перемещаться, покидая равновесное положение и занимая один из соседних «свободных объемов». Согласно кинетической теории Я.Н. Френкеля, механизм теплового движения частиц жидкости следующий. Молекула колеблется около положения равновесия.

Таблица 2.1. Удельная теплота парообразования ϵ жидкостей при разных температурах

Жидкость	$T, ^\circ\text{C}$	$\epsilon, \text{kJ/kg}$	Жидкость	$T, ^\circ\text{C}$	$\epsilon, \text{kJ/kg}$
Вода	0	2500	Эфир эфирный	30	354
	20	2450		50	337
	100	2260		100	287
	370	440			
	374,15	0			
Ртуть	119	303	Фреон-12	-20	164
	357	293		0	155
	677	263		100	68

Таблица 2.2. Удельная теплота парообразования жидкостей при температуре кипения

Жидкость	$T, ^\circ\text{C}$	$\epsilon, \text{kJ/kg}$	Жидкость	$T, ^\circ\text{C}$	$\epsilon, \text{kJ/kg}$
Азот жидкий	-195,8	201	Алюминий	2467	9200
Водород жидкий	-252,87	450	Медь	2543	4000
Гелий жидкий	-268,92	23	Олово	2620	3010
Кислород жидкий	-182,96	214	Свинец	1785	860
Бензин	70-385	230-210	Железо	3200	6300

Под действием тепловых флуктуаций (флуктуация – случайное отклонение физических величин от их средних значений) она перемещается в «свободный объем» на расстояние порядка своего размера. Самые быстрые молекулы могут вырываться из жидкости, обуславливая ее испарение. Время нахождения молекулы в положении равновесия между двумя скачками

$$\tau = \tau_0 \exp(W/kT), \quad (2.2)$$

где $\tau_0 = 10^{-12}$ с – средний период колебаний молекул; W – энергия активации; T – температура; k – постоянная Больцмана.



Рис. 2.2. Потенциальная энергия взаимодействия молекул в жидкости. Показана в тексте

На рис. 2.2, а показан график потенциальной энергии взаимодействия молекулы жидкости с двумя соседними молекулами, расположенными на одной прямой на одинаковых расстояниях слева и справа от нее. Пунктирные линии соответствуют зависимости энергии взаимодействия молекулы от расстояния до каждой из соседок. Сплошная линия представляет собой график суммарного взаимодействия молекулы с соседями. Он имеет вид кривой с минимумом, свидетель-

ствующим о существовании потенциальной ямы, в которой молекула жидкости колеблется около положения равновесия.

Совокупность молекул характеризуется волнообразной потенциальной кривой (рис. 2.2, б). Глубина потенциальных ям ΔE больше средней кинетической энергии $kT/2$, приходящейся на одну степень свободы молекулы. Поэтому каждая молекула пребывает в потенциальной яме около своего положения равновесия. Однако для жидкости энергия $kT/2$ не намного меньше глубины ямы ΔE . Благодаря тепловым флуктуациям кинетическая энергия молекулы может возрасти настолько, что она «выскачет» из потенциальной ямы и займет новое место в «свободном объеме» жидкости между другой парой молекул.

Наглядным экспериментальным подтверждением представлений молекулярно-кинетической теории о хаотическом тепловом движении атомов и молекул жидкости служит броуновское движение (БД) – беспорядочное перемещение малых частиц, взвешенных в жидкости, под действием ударов ее молекул. Броуновские частицы размером $d \leq 1$ мкм совершают неупорядоченные движения, описывая сложные траектории. Интенсивность БД возрастает с ростом температуры, уменьшением вязкости жидкости и размеров частиц. Причина БД – флуктуации давления, возникающие вследствие теплового движения молекул жидкости и нескомпенсированных импульсов от соударения молекул с броуновской частицей. Если время t наблюдения за броуновской частицей так велико, что силы, действующие на нее со стороны молекул, много раз меняют свое направление, наблюдаемое БД подчиняется закону Эйнштейна:

$$\overline{\Delta x^2} = 2Dt,$$

где $\overline{\Delta x}$ – проекция смещения броуновской частицы на какую либо ось; D – коэффициент диффузии частицы. Для сферических частиц $D = kT/(6\pi\eta a)$, где η – динамическая вязкость жидкости; a – радиус частиц.

Вращательное БД – беспорядочное вращение броуновской частицы под действием ударов молекул жидкости:

$$\overline{\Delta\phi^2} = 2D_\phi t,$$

где $\overline{\Delta\phi^2}$ – среднее квадратичное угловое смещение частицы; $D_\phi = kT/(8\pi^2\eta a^3)$ – коэффициент диффузии вращательного БД.

Для описания движений броуновских частиц разработано около десятка уравнений с использованием представлений статистической физики и теории случайных процессов.

Теория БД имеет принципиальное значение для пояснения статистической природы второго начала термодинамики и границ его применения (см. 6.6.2). Ее используют в физической химии дисперсных систем, на той

основаны кинетическая теория коагуляции растворов и теория седиментационного равновесия.

2.1.3. Самодиффузия и текучесть

Переходы частиц жидкости из одного положения равновесия в другое совершаются непрерывно. Они обуславливают специфические свойства жидкости – сильно выраженную самодиффузию и основную характеристику жидкой фазы – текучесть.

Диффузия – взаимное проникновение соприкасающихся фаз вследствие теплового движения их частиц. Диффузия частиц одного вещества происходит в том направлении, где их концентрация мала, и ведет к равномерному распределению в фазе, состоящей из частиц другого вещества. Диффузия крупных частиц, взвешенных в жидкости, осуществляется благодаря БД. Значения коэффициентов диффузии некоторых электролитов в водных растворах приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3. Коэффициенты диффузии электролитов в водных растворах при 25 °С

Вещество	$D, 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, при концентрации, моль/л				
	0,000	0,001	0,010	0,100	1,000
BaCl_2	13,85	15,20	12,70	11,59	11,79
CaCl_2	13,35	12,49	11,50	11,30	12,03
LiCl	13,66	15,45	13,12	12,70	13,00
KCl	19,93	19,64	19,17	18,44	18,92
NaCl	16,10	15,85	15,45	14,83	14,85

Самодиффузия – частный случай диффузии, когда в жидкости диффундируют ее собственные частицы. За процессом самодиффузии можно наблюдать, применяя радиоактивные изотопы или анализируя изотопный состав жидкости с помощью масс-спектрометров (см. 13.3.6). Представление о скорости самодиффузии дает табл. 2.4.

Таблица 2.4. Коэффициенты самодиффузии некоторых веществ

Вещество	$T, ^\circ\text{C}$	$D, 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$	Вещество	$T, ^\circ\text{C}$	$D, 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$
Бензол	25	2,15	Четырехвалентный углерод	25	1,41
	45	2,67		45	1,99
Этanolный спирт	25	1,85	Вода	25	2,43
	45	1,70		45	3,88

Текучесть – свойство веществ пластически или вязко деформироваться под действием механических напряжений. У жидкоостей текучесть проявляется при любых напряжениях, у пластичных твердых тел – лишь при

напряжениях, превышающих предел текучести. Механизм текучести жидкости представляет собой самодиффузию в направлении действия напряжений. Элементарным актом текучести является скачкообразное перемещение молекулы, пары молекул или сегмента макромолекулы, сопровождающееся переходом через энергетический барьер. Статистическая природа этого процесса обуславливает пропорциональность потока текучей жидкости приложенному напряжению.

Вязкость (внутреннее трение) – свойство жидкости оказывать сопротивление перемещению ее слоев относительно друг друга. Основной закон вязкого течения был установлен Ньютоном:

$$F = \eta \frac{v_1 - v_2}{z_1 - z_2} S, \quad (2.3)$$

где F – тангенциальная сила, вызывающая сдвиг слоев жидкости относительно друг друга; S – площадь слоя, по которому происходит сдвиг; v – скорость перемещения слоя; z – расстояние от движущегося слоя жидкости до погруженной в нее твердой неподвижной пластинки; индексы 1 и 2 соответствуют слоям, расположенным на разных расстояниях от пластинки; η – коэффициент динамической вязкости или просто вязкости.

При нагревании жидкости параметры ее вязкости и самодиффузии приближаются к параметрам газов (см. табл. 7.5).

Ньютоновская (вязкая) жидкость подчиняется закону вязкого течения (уравнение (2.3)). В общем случае пространственного течения ньютоновских жидкостей имеет место линейная зависимость между тензором напряжений и скоростей деформации. Свойствами ньютоновской жидкости обладают вода, смазочные масла и большинство простых жидкостей.

Неньютоновская жидкость – вязкая жидкость, коэффициент вязкости которой зависит от приложенного напряжения. Неньютоновские жидкости – структурированные дисперсные системы (суспензии, эмульсии), растворы и расплавы полимеров, потоки гравей, шлангов и др.

Скорость сдвига ньютоновской жидкости прямо пропорциональна величине тангенциального (касательного) напряжения, а для неньютоновской жидкости эта зависимость нелинейна (рис. 2.3, а). Вязкость ньютоновской жидкости не зависит от направления и является постоянной величиной, а неньютоновской – непостоянна (б). Она может снижаться (*псевдопластичные жидкости*) или повышаться (*реологические жидкости*) в зависимости от роста τ . Изменение вязкости от скорости сдвига называют *аномалией вязкости*.



Рис. 2.3. Зависимости скорости течения (а) и вязкости (б) жидкостей от температуры: 1 – нормальная жидкость; 2 и 3 – сверхтекучие сверхпроводящая и нормальная жидкости

В технике текучесть жидкостей существенно влияет на транспортирование жидких продуктов по трубам (вода, нефть, пульпа и т.д.), переключение жидких рабочих сред в машинах и оборудовании, формирование компонентов методами проницки пористых матриц и на множество других технологических процессов.

Особые параметры текучести характерны для так называемых *квантовых жидкостей* (см. 2.3.3) – жидкого гелия (^4He и ^3He), а также условно причисляемых к ним электронов проводимости в металле вблизи абсолютного нуля температуры. *Сверхтекучесть* – состояние квантовой жидкости, при котором она протекает через узкие зазоры и капилляры без трения. Квантовая жидкость в сверхтекучем состоянии обладает дальним порядком, который возникает в результате фазового перехода при охлаждении ниже температуры перехода T_c в сверхтекучее состояние. Сверхтекучей жидкой ^3He образуется при $T_c = 2,17$ К и давлении насыщенных паров $p = 5,17$ кПа, ^4He – при $T_c = 2,7 \cdot 10^{-3}$ К и $p = 3,4$ МПа.

Теория сверхтекучести, созданная Л.Д. Ландау, получила название *двужидкостной гидродинамики*. Согласно ее представлениям, при низких температурах свойства ^3He как слабо возбужденной квантовой системы определяются наличием в нем элементарных возбуждений или квазичастиц. *Квазичастицы* – особый долгоживущий многочастичный комплекс, который в отличие от обычных (структурных) частиц слабо взаимодействует со своим окружением (см. также 3.3.1). Квазичастица находится в определенном квантовом состоянии со своей волновой функцией, энергией, импульсом, спином и т.д., движется как целое, подобно обычной частице.

Сверхтекучая жидкость имеет нормальную и сверхтекучую составляющие. Плотность последней ρ_s в сверхтекучем ^3He увеличивается с повышением температуры и становится равной нулю при $T = T_c$. Сверхтекучая составляющая не имеет вязкости. Остальная часть жидкости плотностью $\rho_n = \rho - \rho_s$ образует нормальную составляющую, которая состоит из квазичастиц двух типов – фононов и ротонов. Скорость течения нормальной составляющей – v_n , сверхтекучей – v_s . Полный поток частиц в сверхтекучем ^3He $J = \rho_n v_n + \rho_s v_s$. В систему уравнений двужидкостной гидро-

динамики кроме уравнений обычной гидродинамики входит уравнение для сверхтекучей жидкости.

2.1.4. Кипение

Кипение – интенсивный переход жидкости в пар, фазовый переход, который осуществляется путем образования в объеме жидкости структурных элементов в виде паровых пузырей, пленок, струй. Температура, при которой происходит кипение жидкости, находящейся под постоянным давлением, называют температурой кипения (табл. 2.5). Кипение – одно из фундаментальных физических явлений, используемых в технике.

Таблица 2.5. Температура кипения жидкостей ($T_{кип}$), °С, при атмосферном давлении

Вещество	$T, ^\circ\text{C}$
Алкоголь	56,5
Бензин автомобильный	70–200
Вода	100
Воздух	От -192 до -195
Газолин	290
Керосин	130–300
Парофин	350–450
Ртуть	357
Спирт этиловый	78,5
Фреон-12	-29,8

На диаграмме состояния жидкости (рис. 2.4) область, в которой может происходить кипение, соответствует перегретому (метастабильному) состоянию. Она ограничена с одной стороны *линией* – геометрическим местом точек равновесия стабильной и метастабильной (относительно устойчивой) фаз жидкости, а с другой – *линией* – границей термодинамической устойчивости жидкости. Точка *K* является критической температурой жидкости, соответствующей предельной температуре ее кипения. Критические параметры жидкостей приведены в табл. 2.6.



Рис. 2.4. Фазовая диаграмма воды: 1 – жидкость; 2 – жидкость; K – критическая точка воды; 3 – линия сосуществования в области перегретой жидкости перед кипением

Таблица 2.6. Критические параметры некоторых веществ

Вещество	$T_{кр}$, °C	$P_{кр}$, МПа	Плотность, кг/м ³
Азот	-147	3,39	311
Аргон	236	4,72	273
Вода	374	22,13	307
Воздух	-141	3,73	350
Сверхкритический	264	6,38	276
Углекислый газ	31	7,38	468
Фреон-12	112	4,02	555
Хлор	144	7,45	573
Хлороформ	263	5,47	500
Эфир этиловый	194	3,53	264

При отрицательном давлении, соответствующем растяжению жидкости, происходит кавитация – явление, родственное кипению. Кавитация – образование паровых полостей в зонах пониженного давления жидкости, например в вихревой зоне за гребным винтом.

В квазиравновесном пузырьке пара давление p^* уравновешивается давлением жидкости p' и межфазным натяжением σ . В соответствии с одним из основных законов капиллярных явлений – законом Лапласа (P.S. Laplace, французский физик) критический радиус такого пузырька

$$R_{кр} = \frac{2\sigma}{p' - p^*}.$$

При $R < R_{кр}$ пузырьки исчезают (схлопываются), при $R > R_{кр}$ растут. Рождение пузырька пара в объеме гомогенной жидкости происходит при преодолении энергетического барьера, равного работе образования критического пузырька (формула Гиббса):

$$W = \frac{4}{3} \pi R_{кр}^3 \sigma.$$

Растворение в жидкости нелетучего вещества приводит к снижению давления ее насыщенного пара и повышению $T_{кип}$. Метод аблюэконом позволяет определить молекулярную массу растворенных веществ по вызываемому ими повышению $T_{кип}$ жидкости-растворителя.

Различают *объемное* и *поверхностное* кипение. Центрами рождения пузырьков пара в объеме жидкости являются флуктуации, твердые частицы, пузырьки нерастворенного газа, плохо смачиваемые участки поверхности стенок сосуда, в котором находится жидкость (островки Френкеля), и др. При *поверхностном* кипении основным источником жизнеспособных паровых пузырьков является слой жидкости, прилегающий к нагреваемой поверхности твердого тела. В этом случае испарение жидкости принимает формы, представленные на рис. 2.5.



Рис. 2.5. Формы испарения жидкости, свободно растекающейся по поверхности нагретого твердого тела. Показаны в масштабе

В капле, смачивающей поверхность твердого тела, температура которого $T = T_{\text{sat}}$, происходит пузырьковое кипение (а). При $T > T_{\text{sat}}$ капля принимает сферическую форму (б). Дальнейшее увеличение температуры обуславливает зависание капли в паровом слое (в). При тех же условиях капли большого объема принимают форму плоского сфероида (г), который зависает над поверхностью твердого тела под влиянием давления образующегося пара. Из зависевшего в паровом слое большого сфероида пар эвакуируется через кулолообразные пузырьки (д).

В режиме поверхностного кипения жидкости при скорости стационарного отвода теплоты от поверхности твердого тела, превышающей некоторое максимальное значение, проявляется неустойчивость встречных потоков жидкости и пара (неустойчивость Гельмгольца). Образуется пленка пара (рис. 2.5, в–д), которая разделяет твердое тело и жидкость и снижает коэффициент теплоотдачи и плотность теплового потока. Такое явление получило название кризиса кипения. Если паровой слой покрывает всю нагреваемую поверхность, кипение называют пленочным. Переход от пузырькового кипения (а, б) к пленочному называют первым кризисом кипения, обратный переход – вторым кризисом. Второй кризис происходит из-за неустойчивости межфазной границы пар–жидкость – неустойчивости Тейлора (J. Taylor, английский ученый в области механики).

Поверхностное кипение широко используют для теплообмена – интенсивного охлаждения поверхности технических изделий жидкостно-теплоносителем. При проектировании теплообменных аппаратов с принудительным заданием тепловых потоков (с выделением джоулевой теплоты, теплоты распада ядерного топлива, в парогенераторах и др.) предполагают пузырьковый режим кипения теплоносителя. Возникновение пленочного кипения, например, при сбросе давления может вызвать аварийную ситуацию. Пленочное кипение имеет место при закатке металлических изделий в жидкость. Современные котельные агрегаты имеют КПД 93–95 %, паропроизводительность до 2500 т/ч, давление пара до 25–30 МПа.

Капание при пониженном давлении используют для визуализации следов (треков) элементарных частиц. Пузырьковая камера – прибор для регистрации треков заряженных частиц по всплыванию пересретой жидкости вдоль траектории частицы. Камера изобретена в 1952 г. американским физиком Д.А. Глэйзером (D.A. Glaser) в поисках трекового детектора за-

ржевых частиц, альтернативно применявшихся в то время камере Вильсона, ядерным фотоувеличим и др. Принцип ее действия состоит в том, что прохождение быстрой заряженной частицы через перегретую жидкость температурой T (где $T_{\text{св}} < T < T_{\text{сп}}, T_{\text{св}}$ – температура спонтанного вскипания) приводит к образованию вдоль следа частицы «зародышевых» центров кипения. Они образуются вследствие нагрева небольшого объема жидкости за счет поглощения в ней электронов разрыв энергии, выбиваемых частицей. За изобретение пузырьковой камеры Гейслеру в 1960 г. была присуждена Нобелевская премия.

2.1.5. Механические свойства

Если на жидкость действует переменная сила, период изменения которой намного меньше τ (τ – время нахождения молекулы в положении равновесия между двумя скачками, уравнение (2.2)), механика текучести не успевает проявиться. В этом случае жидкость обнаруживает упругость, демонстрируя не только деформации типа сжатия-растяжения, но и сдвиги упругие деформации. Действие значительных по величине сил в течение очень короткого времени может привести к нарушению сплошности жидкости, имеющей вид разрывов. Если период действия переменной силы намного больше τ , жидкость течет. Подобные явления, связанные с упругостью и прочностью жидкости, экспериментально зарегистрированы и хорошо изучены. Их реализуют в амортизаторах и демпферах – устройствах для смягчения ударов, успокоения или предотвращения механических колебаний звеньев машин и сооружений в целях защиты от сотрясений и больших нагрузок путем поглощения энергии.

Обычно упругие деформации в жидкости происходят адиабатически, т.е. жидкость не получает теплоты извне и не отдает ее. Это связано, тем, что теплопроводность жидкостей мала (за исключением жидких металлов), и, во-вторых, тем, что быстропотекающие процессы считаются в физике конденсированного состояния адиабатическими даже при отсутствии теплоизолирующей оболочки, исключающей возможность теплообмена находящейся внутри нее жидкости с внешней средой.

Жидкость может выдерживать очень большие (порядка десятков МПа) растягивающие напряжения, не испытывая разрыва, если эти напряжения вызваны всесторонним отрицательным давлением, исключающим возможность течения. Такое напряженное состояние создается, например, в жидкости, полностью заполняющей сосуд, в процессе его охлаждения, если сосуд сделан из материала, имеющего меньший коэффициент расширения, чем жидкость.

Механические свойства жидкости описываются законами сохранения числа частиц, импульса и энергии. *Законы сохранения* – физические закономерности, согласно которым численные значения некоторых физических величин не изменяются со временем в определенном классе процес-

сов. Записанные для жидкости в локальной форме, они представляют собой систему уравнений в частных производных – уравнений гидродинамики. Гидродинамика – раздел гидромеханики, предметом которого является движение несжимаемых жидкостей и их взаимодействие с твердыми телами или поверхностями раздела с другой жидкостью (газом). Гидромеханика – раздел механики, в котором изучается движение и равновесие практически несжимаемых жидкостей, соответственно подразделяется на гидродинамику и гидростатику.

В систему уравнений гидродинамики несжимаемой жидкости ($\rho = \text{const}$) входят:

уравнение неразрывности, выражающее закон сохранения массы для движущейся жидкости:

$$\operatorname{div} v = \frac{dv_x}{dx} + \frac{dv_y}{dy} + \frac{dv_z}{dz} = 0; \quad (2.4)$$

уравнения Навье–Стокса – дифференциальные уравнения движения вязкой жидкости:

$$\frac{dv}{dt} = F - \frac{1}{\rho} \operatorname{grad} p + \nu \nabla^2 v, \quad (2.5)$$

где v – вектор скорости; F – объемная сила, или вектор внешних сил, действующих на весь объем жидкости; t – время; ρ – плотность; p – давление; ν – кинематическая вязкость.

Искомые параметры v и p в общем случае являются функцией четырех независимых переменных – координат x , y , z и времени t (переменные Эйлеря). Для решения этих уравнений необходимо задать начальные и граничные условия. Начальные условия определяют область, занятую жидкостью, и состояние ее движения в начальный момент времени ($t = 0$). Граничные условия зависят от того, каковы границы жидкого тела. Сильное межмолекулярное взаимодействие в жидкости обуславливает существование *поверхностного натяжения* (см. 12.3) на границе с любой другой средой (табл. 2.7).

Влияние поверхностного натяжения на равновесие и перемещение свободной поверхности жидкости, границ жидкости с твердыми телами и с другими несмещающимися жидкостями относится к области капиллярной явлений (см. 12.4). В контакте жидкости с неподвижной твердой стеной частицы вязкой жидкости «прилипают» к стенке. Граничным условием является обращение в нуль всех составляющих скорости частицы, касающейся стенки. В идеальной жидкости, не имеющей вязкости, в нуль обращается только составляющая скорости $v_n = 0$, направленная по нормали к стенке (условие «непротекания»). На границе жидкости с вакуумом

или газом граничное условие: $p(x, y, z, t) = \text{const} = p_0$, где p_0 – давление окружающей среды.

Таблица 2.7. Поверхностное натяжение σ на границе жидкость–воздух

Вещство	σ , мН/м	Вещство	σ , мН/м
Алкоголь	24	Кровь	60
Бензин автомобильный	22	Нафта	26
Вода при T , °C		Ртуть при T , °C	
0	76	0	480
20	73	20	472
100	59	100	456
Едварен	63	Растопленный свинец (330 °C)	430
Керосин	24	Спирт этиловый	17

Система уравнений (2.4) и (2.5) решается только при упрощающих предположениях. В отсутствие вязкости (идеальная жидкость, $\nu = 0$) она сводится к уравнениям гидродинамики Эйлера – дифференциальным уравнениям движения идеальной жидкости в переменных Эйлера. При решении задач гидродинамики к уравнениям Эйлера присоединяют уравнение неразрывности жидкости в переменных Эйлера.

К упрощению системы уравнений гидродинамики приводит также уменьшение количества независимых переменных до трех (x, y, z или x, y, t , двух (x, y или x, t) или до одной (x). Если движение жидкости не зависит от времени ($dv/dt = 0$), оно называется установившимся, или стационарным. Для потенциального течения, когда скорость движения жидкости $v = \text{grad } \phi$, где ϕ – потенциал скорости, решены многие частные задачи. Развитие вычислительных методов с использованием ЭВМ позволило решить ряд задач о движении вязкой жидкости, т.е. получить некоторые решения уравнений (2.4) и (2.5) без упрощающих предположений.

Разделами гидродинамики как составной части гидромеханики являются теории: движения тел в жидкости, фильтрации, волновых движений в жидкости (приливы), кавитации, глосирования (скольжение твердого тела по поверхности жидкости). Движение электропроводных жидкостей в магнитных полях изучает намагниченная гидродинамика. Методы гидродинамики позволяют решать задачи гидравлики, гидрологии, гидротехники, а также расчета гидротурбин, насосов, трубопроводов.

2.2. Статистическая теория жидкостей

Статистическая теория жидкостей объясняет закономерности формирования и изменения физико-химической структуры жидкости, а также позволяет оценить показатели ее равновесных (энтропия, энтропия, поверхностное натяжение и др.) и динамических свойств (вязкость, самодиффузия,

положение звука и т.п.) исходят из законов движения и взаимодействия частиц (атомов, молекул, свободных радикалов, ионов).

2.2.1. Классификация жидкостей

В соответствии со статистической теорией жидкости подразделяют на пять классов по признаку природы сил, действующих между частицами.

Простые жидкости состоят из атомов или сферических молекул, связанных центральными ван-дер-ваальсовыми силами (центральная сила приложена к частице так, что линия ее действия при любом положении частицы проходит через точку, называемую центром силы). Это сложные благородные газы, жидкие металлы (Na, Al, Sn и др.), некоторые молекулярные жидкости с молекулами, близкими к сферически симметричным (CH_4 , SF_6). Между частицами в простых жидкостях действуют силы обменного отталкивания (на малых расстояниях), слабого дисперсионного притяжения (на больших). Обменное взаимодействие – специфическое квантово-механическое взаимодействие тождественных частиц. Его возникновение является причиной образования ковалентной химической связи (см. 1.2.3). Понятие обменного взаимодействия введено в физику немцами физикохимиками В. Гайтлером (W. Heitler) и Ф. Лондоном (F. London) в 1927 г. Дисперсионное взаимодействие – это составляющая межмолекулярного взаимодействия, определяемая квантово-механическими флуктуациями электронной плотности молекул и атомов жидкости.

Нецентральные молекулярные жидкости отличаются от простых нецентральным направлением отталкивания частиц, а также анизотропией сил взаимного притяжения, происходящего по механизмам дисперсионного и квадруполь-квадрупольного электростатического взаимодействия. Это жидкие N_2 , Cl_2 , CS_2 , C_2H_2 и т.п. Два одинаковых по величине заряда $+q$ и $-q$ в электрически нейтральной молекуле образуют электрический диполь с дипольным моментом $\mu = ql$, где l – расстояние между зарядами. Квадруполь – два диполя с равными по величине, но противоположно направленными дипольными моментами. Энергия квадруполь-квадрупольного взаимодействия частиц жидкости, не обладающих дипольным моментом, убывает с увеличением расстояния r между ними пропорционально $1/r^5$.

Полярные жидкости (SO_2 , CF_2Cl_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, HBr и т.п.) характеризуются диполь-дипольным, диполь-квадрупольным и другими нецентральными электростатическими вкладом во взаимодействие молекул. Существенное влияние на структуру и свойства полярных жидкостей оказывает индуцированное взаимодействие молекул, возникающее вследствие их взаимной поляризации.

Ассоциированные жидкости – это полярные жидкости, молекулы которых взаимодействуют с образованием водородных связей (спирты, ами-

ны, карбоновые кислоты, глицерин, вода). В них существуют сравнительно устойчивые группы частиц – так называемые комплексы.

Реализуемые жидкости, молекулы которых имеют незаполненные (частично заполненные) электронные оболочки (расплавы Si, Ge, S и др.), могут вступать в химическое взаимодействие друг с другом. Такое взаимодействие они получили потому, что в них происходит образование и разрыв ковалентных и других химических связей. Предельный случай реагирующих жидкостей – полимерные жидкости, а также жидкости со сплошной сеткой ковалентных связей, например расплав SiO_2 (см. 2.3.1).

2.2.2. Функция распределения

Наибольшие успехи статистической теории достигнуты при изучении простых жидкостей. Их равновесные свойства описывают с помощью так называемых функций распределения $F_s(r_1, \dots, r_s)$, которые определяют плотность вероятности нахождения частиц в точках r_1, \dots, r_s . При $s = 2$ функция $F_2(r_1, r_2) = G(r_1, r_2)$, где G – радиальная функция распределения (см. уравнение (2.1)). Физические свойства жидкостей (давление p , плотность энергии E , сжимаемость) при парном и центральном взаимодействии частиц выражаются только через радиальную функцию распределения $G(r)$:

давление

$$p(n, T) = nkT - \frac{2\pi n^2}{3} \int_0^\infty \Phi(r) G(r; n, T) r^3 dr;$$

плотность энергии

$$E(n, T) = \frac{3}{2} nkT + 2\pi n^2 \int_0^\infty \Phi(r) G(r; n, T) r^3 dr;$$

сжимаемость

$$kT \left(\frac{dn}{dn} \right)_T = 1 + 4\pi n \int_0^\infty [G(r; n, T) - 1] r^2 dr,$$

где $\Phi(r)$ – потенциал парного взаимодействия; n – среднее число частиц в единице объема. Парное взаимодействие – следствие эффекта Купера (см. 9.7) – образование связанных пар частиц в вырожденной системе фермионов при наличии сколь угодно слабого притяжения между ними.

Формализм функций распределения (т.е. абстрактный подход к их вычислению) развит Н.Н. Боголюбовым, немецким физиком М. Борном (M. Born), английскими физиками Дж. Гринном (G. Green), Дж. Г. Кирквудом (J.G. Kirkwood) и Дж. Ньюном (J. Yvon). Функции F_s удовлетворяют системе интегродифференциальных уравнений *Боголюбова–Борна–Грина*

Карандаш-Иона (КБКИ). Она не имеет точных решений, но решается с помощью приближенных методов. Иногда функции распределения находят экспериментально с помощью структурных исследований. Большое развитие получили расчетные методы численного эксперимента Монте-Карло и молекулярной динамики. *Метод Монте-Карло* позволяет вычислять с помощью ЭВМ структурные характеристики и определять термодинамические свойства модельных жидкостей с заданным взаимодействием частиц. *Методом молекулярной динамики* можно, кроме того, изучать закономерности совместного теплового движения множества частиц и моделировать динамическое поведение жидкости, т.е. определять коэффициенты вязкости η , теплопроводности λ и самодиффузии D . Методами численного эксперимента установлено, что структура ближнего порядка простых жидкостей заданной плотности определяется в основном силами межмолекулярного отталкивания.

При расчетах равновесных свойств жидкости широко используют *решеточные теории* жидкого состояния (двучленные, кластерные, свободного объема и др.), основанные на представлении о квазикристаллической структуре жидкостей. Считают, что каждая частица жидкости движется независимо от других в силовом поле, которое возникло вследствие ее взаимодействия с остальными частицами, находящимися в узлах пространственной решетки. Поле ограничивает перемещение частицы пределами определенной ячейки. Разность объемов ячейки и самой частицы представляет собой свободный объем ячейки, а сумма этих величин – *свободный объем* всей жидкости. Понятие свободного объема оказывается полезным при рассмотрении процессов переноса в жидкости. *Двучленные теории* жидкостей допускают отсутствие частиц в некоторых ячейках. Несмотря на переоснову упорядоченности жидкостей, решеточные теории при правильном выборе параметров модели удовлетворительно описывают плотность, внутреннюю энергию и другие свойства жидкостей.

Топологический анализ дефектов структуры жидкого состояния позволяет применять для оценки упорядоченности жидкостей аппарат алгебраической топологии. Отсутствие топологически устойчивых образований в обычной жидкости обусловлено следующим. Вихревое течение может быть устойчиво лишь в идеальной жидкости, а в обычных жидкостях под влиянием вязкости вихри исчезают. С позиций топологии причина неустойчивости вихрей состоит в том, что обычная жидкость не вырождена, т.е. энергия жидкости не одинакова, когда жидкость находится в разных физических состояниях. В то же время квантованные вихри в сверхтекучем ⁴He (вихревые линии в жидкости, на которых нарушена сверхтекучесть) топологически устойчивы именно в силу вырожденности основных состояний. Исчезновение вихря означало бы расширение области дефектов структуры сверхтекучей жидкости (т.е. нарушение сверхтекучести), что энергетически невыгодно.

При описании реагирующих и ассоциированных жидкостей учитывают влияние на их структуру сил притяжения. Последние считают короткодействующими и насыщаемыми, т.е. локализованными между отдельными парами частиц. Это приводит к образованию связанных групп частиц: от димеров и тримеров до цепочек, слоев и пространственных структур, соединенных ковалентными или водородными связями. Свойства жидкости рассчитывают как свойства входящей в равновесии жидкой смеси мономерных, димерных и других молекул. Если выделение отдельных ассоциатов невозможно, всю жидкость рассматривают как один «ассоциат», в котором происходит образование и разрыв водородных или ковалентных связей (SiO_2 и H_2O при низких температурах). Для их исследования используют численные эксперименты.

Теория динамических свойств жидкого состояния не получила такого развития, как статистическая теория жидкости, главным образом из-за сложности описания теплового движения частиц жидкости.

Статистическая теория кинетических процессов в жидкости оперирует неравновесными функциями распределения $F(x_1, \dots, x_s, t)$ для групп из $s = 1, 2, \dots$ молекул, где $x_i(t, p_i)$ – набор координат и импульсов молекул. Если в жидкости действуют только парные центральные силы, в уравнение для F_s входит функция F_{s-1} и такие уравнения называют замкнутой системой. Функции F_s удовлетворяют системе зацепляющихся интегро-дифференциальных уравнений Богодолова:

$$\frac{dF_s}{dt} + \sum_{i=1}^s \left(\frac{p_i}{m} \frac{dF_s}{dx_i} + K_i \frac{dF_s}{dp_i} \right) = K \sum_{i=1}^s \frac{d}{dp_i} \int \frac{d\Phi(\xi - \xi_{i+1})}{d\xi} F_{s-1} d\xi_{i+1} d\Phi_{i+1}, \quad (2.6)$$

где K_i – сила, действующая на i -ю частицу со стороны остальных $s-1$ частиц и внешних полей.

Решение такой системы существенно упрощается, если вместо бесконечной системы уравнений (2.6) ограничиться только двумя уравнениями для функций F_1 и F_2 .

Уравнения (2.6) обратны во времени. Чтобы получить решения, описывающие необратимые кинетические процессы, переходят к новым функциям F_s . Они являются результатом усреднения или «размазывания» функций F_s по соответствующим образом подобранным малым интервалам времени. Уравнения для F_s называют кинетическими в случаях, когда пренебрегают изменениями функций F_s в течение временного интервала порядка времени столкновения частиц. Для плотных жидкостей трудно решить первую часть уравнения (2.6), называемую интегралом столкновений. Дж. Каранд предложил оригинальные кинетические уравнения для функций F_s . С их помощью для единой вязкости жидкости получено выражение

$$\eta = \frac{m\beta kT}{3\beta} + \frac{m\beta^2}{15kT} \int_0^{\infty} \Phi(r)G(r)\psi_2(r)r^2 dr, \quad (2.7)$$

где m – масса молекулы жидкости; β – коэффициент трения; ψ_2 – поправка на непрерывность системы. Первое слагаемое в правой части уравнения (2.7) связано с переносом импульса при движении молекул, и для жидкости им можно пренебречь по сравнению со вторым слагаемым, характеризующим взаимодействие молекул.

Другой способ вычисления параметров переноса в жидкостях связан с наложением так называемых временных корреляционных функций (ВКФ). Идея метода основана на гипотезе американского физика, Нобелевского лауреата Л. Онсagerа (L. Onsager): эволюция неравновесного состояния системы не зависит от того, оказалась она в таком состоянии под действием внешнего возмущения или в результате флуктуаций. Это позволяет найти связь между ВКФ и коэффициентом переноса, характеризующим необратимую эволюцию системы в направлении к равновесному состоянию. Коэффициент переноса выражают через интеграл от ВКФ соответствующего потока. Расчеты ВКФ, выполненные методами молекулярной динамики, позволили обнаружить медленное затухание ВКФ со временем в соответствии со степенной функцией t^{-d} , где d – размерность пространства.

2.3. Особые типы жидкостей

С ростом температуры у большинства жидкостей уменьшаются плотность, значительна испарения, диэлектрическая проницаемость, поверхностное натяжение, показатель преломления и особенно резко коэффициенты вязкости и теплопроводности. Одновременно возрастают термический коэффициент объемного расширения, коэффициент изотермической сжимаемости, теплоемкость при постоянном давлении и коэффициент самодиффузии. Такие изменения свойств характерны для нормальных жидкостей (см. 2.2.1). Специфическая технологическая операция с применением нормальной жидкости – *распыливание*, т.е. диспергирование (тонкое измельчение) жидкости в газовой фазе. Она заключается в дроблении струи или пленки жидкости на большое число капель и в распределении их в пространстве. Устройства для распыливания, снабженные одним или несколькими сопловыми отверстиями, называют распылителями, или форсунками. Их применяют в технических системах охлаждения, при окраске изделий, в устройствах для подачи жидкого топлива в тонку котельного или печного агрегатов, в камеру сгорания двигателя внутреннего сгорания. Форсуночные головки, содержащие несколько тысяч форсунок, обеспечивают распыление и смешение компонентов топлива в жидкостных ракетных двигателях.

Особые группы жидкостей образуют рассмотренные ниже растворы, водные и неводные; жидкие металлы и полупроводники, для которых характерна высокая электрическая проводимость; расплавы солей, которым присуща электростатическая диссоциация молекул с образованием катионов и анионов; сложные жидкости (изотопы гелия), существующие при низких температурах и проявляющие специфические квантовые свойства, например сверхтекучесть; жидкие кристаллы, обладающие анизотропной структурой, связанной с упорядоченностью в ориентации молекул; дисперсные жидкие системы, состоящие из дисперсной фазы, которая распределена в однородной жидкости.

2.3.1. Растворы и расплавы

Растворы – гомогенные конденсированные среды, состоящие из нескольких типов частиц (молекул, атомов или ионов), количественное соотношение которых в среде не соответствует соотношению этих частиц в составе химических соединений.

Водные и неводные растворы солей, оснований и кислот являются электролитами, т.е. веществами, обладающими ионной проводимостью (проводники II рода, см. также 9.3.2). В соответствии с природой ионов, образующихся при электростатической диссоциации водных растворов, различают солевые электролиты (в них отсутствуют ионы H^+ и OH^-), кислоты (преобладают ионы H^+) и основания (преобладают ионы OH^-). Водные электролиты содержатся в клетках живых организмов, участвуют в биологических процессах, служат средой для органического и неорганического синтеза, используются в электрохимических производствах, например при нанесении гальванических покрытий.

Неводные растворы содержат в качестве растворителей однокомпонентные жидкости (исключая воду) или смеси жидкостей, как безводные, так и водосодержащие. На основе неводных электролитов разработано новое поколение химических источников тока. Их применяют в производстве фотоэлектрохимических элементов, электролитических конденсаторов, при электроорганическом синтезе. С помощью неводных электролитов получают чистые благородные металлы, осуществляют разделение веществ, проводят электрополирование и анодное окисление металлов.

Жидкие полыелектролиты – растворы полимеров, в макромолекулах которых содержится ионогенные группы. Макромолекула полыелектролита представляет собой полиион, окруженный в растворе эквивалентным количеством противоионов – малых ионов с зарядами противоположного знака. Размеры полииона на несколько порядков больше, чем противоионов. Полыелектролитами являются важнейшие биополимеры – белки и нуклеиновые кислоты.

Расплавы – жидкости, находящиеся в метастабильном (относительно устойчивом) состоянии при температурах выше температуры плавления.

Для расплавов, как и для жидкостей вообще, характерно наличие ближнего порядка в структуре при отсутствии дальнего порядка, обязательного для кристаллов. В отличие от нормальных жидкостей расплавы содержат кристаллообразные группировки – ассоциации и микрокристаллы, имеющие разную продолжительность жизни. В расплавах присутствуют свободные объемы – поры, дырки, дислокации. При плавлении может существенно измениться тип химической связи исходного вещества, точнее, соотношение между вкладом разных типов связи. Для многокомпонентных расплавов характерны неравновесные метастабильные состояния, генетически связанные со структурой исходных твердых фаз. Расплавы часто имеют сложный состав. Так, ионные расплавы могут содержать простые и комплексные ионы, водородсодержащие молекулы, микромолекулы. Эти частицы могут вступать в химические реакции – окислительно-восстановительные, комплекссообразования, сольватации и др.

Столь сложная совокупность частиц и типов связи в расплавах обусловлена отсутствием единого подхода к моделированию структуры расплава. При моделировании используют ионные и молекулярные представления, теории и модели растворов. Ни одна из них не учитывает индивидуальности компонентов расплава и их возможных взаимодействий. Тем не менее некоторые модели позволяют рассчитать те или иные свойства расплавов.

Расплавы классифицируют прежде всего по типу химической связи в жидкой фазе. По этому признаку различают расплавы металлические, ионные, полупроводниковые с ковалентными связями между атомами, органические с ван-дер-ваальсовыми связями. В зависимости от химической природы расплавляемого вещества выделяют расплавы солевые, оксидные, оксидно-силикатные (шлаковые), расплавы полимеров. Особыми свойствами обладают эвтектические расплавы.

Расплавы металлов, или жидкие металлы, – непрозрачные жидкости с электронной проводимостью $\gamma \geq 5 \cdot 10^5$ См⁻¹. Совокупность жидких металлов составляют расплавы металлов, их сплавов, интерметаллических соединений (многокомпонентные кристаллы, имеющие электронное строение, характерное для металлов), полуметаллов (металлы с аномально малым числом носителей заряда) и некоторых полупроводников.

Вязкость жидких металлов вблизи T_m аномально высока, что соответствует явлению преформсмализации (предплавления). Носители заряда в жидких металлах – электроны. При плавлении металлов с плотной упаковкой атомов удельное сопротивление увеличивается примерно вдвое, а изменения теплопроводности сходны с изменениями электропроводности.

Жидкие металлы характеризуются большими значениями теплопроводности и теплоемкости, и поэтому их применяют в качестве теплоносителей. Так, сплавы Na-K используют для отвода теплоты в ядерных реакторах. Ga и сплавы Ga-In, имеющие низкие значения $T_{\text{пл}}$, применяют в вакуумных затворах сосудов с высоким вакуумом.

Ионные расплавы содержат в заметной концентрации ионы, обуславливающие прохождение электрического тока. Особенность кинетики происходящих в них электродных процессов – высокие скорости электрохимических реакций. Электродным ионных расплавов получают Al, Mg, щелочные металлы. Ca, Zr, Th, рафинируют (очищают) Ti и металлы платиновой группы. Разработаны методы получения покрытий из металлов электроосаждением из ионных расплавов.

Расплавы полупроводников или жидкие полупроводники – расплавы с электронным механизмом электропроводности, у которых $\rho \approx 10^5 \text{ Сом}^{-1}$ при комнатной температуре и растет при повышении температуры. В них доминирует ковалентная связь. Жидкие полупроводники (электронные расплавы) открыты создателем советской физической школы А.Ф. Иоффе и А.Р. Роговым в начале 1950-х годов. Их используют для изготовления термодетекторов и радиационно стойких высокотемпературных переключателей.

Органические расплавы – расплавы органических соединений, основу которых составляет цепь углеродных атомов, замкнутая или незамкнутая (открытая). Области применения – герметики, заливочные среды, составы для консервации металлических изделий.

Солевые расплавы – расплавы солей – легкоплавкие (затратные, ацидные) и тугоплавкие (галогенидные, боратные, фосфатные, молибдатные, ванадатные). Их используют в качестве растворителей металлов и в качестве сред для проведения химических реакций. В последнем случае солевые расплавы:

- создают гомогенную среду, обеспечивающую контакт между реагирующими частицами;

- влияют на скорость реакций, взаимодействуя с исходными и промежуточными веществами или с продуктами реакции.

Оксидные расплавы – расплавы индивидуально подобранных оксидных композиций. Это удобная среда для проведения химических реакций (оксиды Pb, Bi, V) и для выращивания поликристаллов, например ферритов.

Оксидно-силикатные расплавы – расплавы шлаков, являющихся крупнотоннажным отходом металлургии. Переработку расплавленных шлаков ведут в следующих направлениях. Домовые шлаки практически полностью используются для производства цемента. Известково-калийные удобрения изготавливают из марганцового шлага, сталеплавильного фосфослака, томашлака. Из расплавов некоторых шлаков получают

микроудобрения, содержащие микроэлементы. На использовании шлаковых расплавов основаны металлургические процессы:

лежаллавиргия – процесс получения металлов путем восстановления из оксидов и газосенцидов более активными металлами;

варовометаллургия – совмещение высокотемпературных процессов получения из шлаков и рафинирования металлов в вакууме с помощью соединений углерода (CO, CH₄, C), являющая второе название – карботермическая металлургия.

Путем расплавления расплавов шлаков получают активные пигменты и наполнители силикатных красок. Расплавы шлаков являются сырьем для каменного литья.

Расплавы полимеров – полимеры, переведенные в вязкотекучее состояние путем нагревания выше температуры плавления или текучести (см. 4.6). Для течения полимерного расплава в отличие от нормальной жидкости надо приложить некоторое усилие, потому течение сопровождается обратимыми деформациями расплава. Соотношение обратной и необратимой составляющих деформации при течения расплава полимера зависит от температуры, длительности приложения и величин нагрузки, времени релаксации механических напряжений в расплаве.

Полимеры переводят в расплав при переработке в изделия, чтобы с помощью необратимых деформаций придать расплаву заданную форму.

Эвтектические расплавы – расплавы, находящиеся в равновесии с двумя или более твердыми фазами. При так называемой эвтектической температуре из жидкой фазы одновременно выделяется микрогетерогенная смесь кристаллических твердых фаз. Эвтектические расплавы металлов используют для получения высокопрочных сплавов, солевые эвтектики привлекают присущей им легкотекучестью. Эвтектические расплавы являются предметом исследования материаловедения, металлургии, геологии и других наук.

2.3.2. Жидкие кристаллы

Жидкие кристаллы, которые называют также *мезофазами*, *жесткими* и *мезоморфным состоянием*, *анизотропной жидкостью*, представляют собой вещества в состоянии, промежуточном между твердым кристаллическим и изотропным жидким. Сохраня основные свойства жидкости, прежде всего текучесть, они проявляют характерную для твердых кристаллов анизотропию. В отсутствие внешних воздействий в жидких кристаллах анизотропны диэлектрическая проницаемость, диаманитная восприимчивость, электропроводность и теплопроводность. Жидкие кристаллы были открыты в 1888 г. австрийским ботаником Ф. Рейнитцером (F. Reinitzer) и немецким физиком О. Леманом (O. Lehman). Они остались мало изученными до тех пор, пока не стали весьма перспективны их использования в технике.

Структура жидких кристалов образована молекулами удлиненной или дискообразной формы. В результате межмолекулярного взаимодействия они выстраиваются в определенном порядке. Тепловое движение препятствует этому, и при повышенных температурах жидкие кристаллы превращаются в обычную жидкость. На диаграмме состояния жидких кристаллов ограничен температурный интервал существования жидких кристаллов ограничена температурой плавления твердых кристаллов и так называемой *температурой проясления*, при которой жидкокристаллические мутные образцы становятся прозрачными вследствие плавления и исчезновения мезофазы.

Различают термотропные и лиотропные жидкие кристаллы. *Термотропные* жидкие кристаллы образуются при расплавлении твердых кристаллов или при охлаждении изотропной жидкости и существуют в узком интервале температур. *Лиотропные* жидкие кристаллы возникают при растворении твердых органических веществ в воде или в других растворителях. И те, и другие обычно содержат несколько жидкокристаллических фаз, температурный интервал существования которых может находиться как при низких (до 60 °C), так и высоких (до 400 °C) температурах.

Типичная форма молекулы жидкого кристалла – стержневая, в которую включены 2–3 бензольных кольца. Вместо них могут быть циклоксановые, бициклооктановые и гетероциклические фрагменты. Примером лиотропного жидкого кристалла служит система мыло-вода. Это раствор так называемых амфифильных соединений. Их молекула состоит из полярной головки, которая обладает дипольным электрическим моментом, растворима в воде и не растворима в углеводородах, а также из углеводородной хвостовой, не растворимой в воде.

В таких системах возникают ламеллярные (слоистые) фазы, в которых полярные головки молекул обращены к водным прослойкам, а углеводородные хвосты – друг к другу (рис. 2.6).



Рис. 2.6. Лиотропная ламеллярная фаза

Для описания дальнего ориентационного порядка в жидких кристаллах используют вектор L , названный *директором*, который указывает направление, вдоль которого ориентированы оси молекул. Фаза плотностью $\rho = \cos^2 \theta$ и $L = \cos \theta$ названа *нематическим* жидким кристаллом (нематиком). Длинные оси его молекул имеют фиксированную ориентацию, а центры их тяжести распределены хаотически (рис. 2.7, а). Благодаря сильному рассеянию света из-за тепловых флуктуаций, нарушающих ориентацию молекул, нематический жидкий кристалл выглядит как мутная непрозрачная жидкость. С помощью поляризованного микроскопа в нем видны тонкие нити, от которых произошло название этого кристалла: *нитя*

по-гречески – нить. Они образуют линии, называемые *дисклинациями*, на которых направление ориентации молекул (L) не определено.

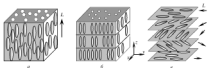


Рис. 2.7. Типы жидкокристаллических структур: *a* – нематическая; *b* – смектическая; *c* – холестерическая

У смектической жидких кристаллов (от греческого *σμερμα* – мыло) $L = \text{const}$, а плотность $\rho(r)$, где r – пространственная координата, изменяется периодически вдоль оси z и постоянна в плоскости xu (рис. 2.7, *b*). Молекулы расположены слоями, которые легко скользят относительно друг друга, но при нагружении вдоль оси z подобны твердому телу. Смектические жидкие кристаллы обычно имеют несколько модификаций – смектических фаз A, B, C, \dots , различающихся симметрией расположения молекул и корреляционными функциями $\rho(r)$.

Плотность холестерическую жидких кристаллов $\rho(r) = \text{const}$. Их слоистая структура характеризуется тем, что вектор L в каждом слое повернут относительно направления L в соседнем слое на некоторый угол, образуя спираль (рис. 2.7, *c*). В плоскости xu холестерические жидкие кристаллы обладают такой же текучестью, как и нематические, а вдоль оси z их механические свойства подобны свойствам смектических жидких кристаллов.

Фазовые переходы в жидких кристаллах сопровождаются критическими явлениями, наблюдаемыми вблизи критических точек жидкостей. Так, при переходе жидких кристаллов нематического типа в смектические (фаза *A*) аномально возрастает теплоемкость. При охлаждении некоторых органических соединений ниже температур существования периферических (нематических, холестерических, смектических) фаз возникает так называемые *возвратные жидкохолодкристиаллические фазы*.

С в о й с т в а жидких кристаллов характеризуются спонтанной (самопроявляемой) анизотропией. Анизотропии их электрические, магнитные и механические свойства. Анизотропия упругости вызвана тем, что неоднородность поля директора $L(r)$ обуславливает ориентационную деформацию жидких кристаллов – закручивания, продольного или поперечного изгиба.

Оптические свойства одноосных жидких и твердых кристаллов сильно отличаются в области высоких интенсивностей света. Электрическое поле

световой волны вызывает переориентацию молекул жидких кристаллов. По этой причине жидкие кристаллы являются предметом исследования мезомолекулярной оптики, которая изучает явления, вызванные нелинейным откликом вещества на световое поле. Особый интерес представляют имеющие спиральную структуру холестерические и хиральные смектические С-фазы (хиральность – принадлежность молекулы или кристалла к одной из зеркально симметричных модификаций, условно называемых "правой" и "левой"). Жидким кристаллам присуща оптическая анизотропия, т.е. свойство вращать плоскость поляризации проходящего через них света. Вращение плоскости поляризации зависит от структуры жидкого кристалла, длины пути света и не зависит от интенсивности света.

Анизотропия электрических и оптических свойства жидких кристаллов в сочетании с присущей им текучестью обуславливают многообразие электрооптических эффектов. Наиболее важны те из них, которые не связаны с протеканием тока через кристалл. Во внешнем поле происходит переориентация директора и молекулы жидких кристаллов ориентируются так, чтобы направление, в котором их диэлектрическая проницаемость максимальна, совпало с направлением поля. Это приводит к изменению направления оптической оси кристалла и, следовательно, к изменению практически всех его оптических свойств – двойного лучепреломления, поглощения света, вращению плоскости поляризации и др. Изменение направления оптической оси жидких кристаллов под действием внешнего электрического или магнитного полей названо *переходом Фредерикса* (В.К. Фредерикс – русский физик, работы 1930-х годов в области жидких кристаллов). В черно-белых индикаторах информации реализуют так называемый *эффект Фредерикса*. Он представляет собой переход Фредерикса в жидком кристалле, подвергнутом предварительной деформации кручения. В цветных устройствах используют эффект, вызванный переориентацией молекул красителя («голь»-), введенных в жидкокристаллическую матрицу («холзин»), сопровождающейся трансформацией самой матрицы (эффект «голь-холзин»).

Каждому виду жидких кристаллов (холестерическим, нематическим, смектическим) присущи характерные только для них специфические электрооптические эффекты. Большинство перечисленных электрооптических эффектов имеет свои магнитооптические аналоги.

Практическое применение жидких кристаллов основано главным образом на проявлении ими электрооптических эффектов. Изменение ориентации L в нематических жидких кристаллах происходит во внешнем электрическом поле при напряжениях порядка 1 В и мощностях порядка 1 мВт. Поэтому жидкие кристаллы широко используют для устройства индикаторов и табло, отображающих буквенную, цифровую и аналоговую информацию в электронных часах, калькуляторах, измерительных приборах. В комбинации с фоточувствительными полупроводни-

ковыми приборами жидкие кристаллы служат средством усиления и преобразования изображений, а также оптической обработки информации. Зависимость шага спирали холестерических жидких кристаллов от температуры обусловила использование пленок этих веществ как индикаторов распределения температуры на поверхности тел (*жидкокристаллическая термография*).

Стабильные биологически активные молекулы (ДНК) и некоторые неклеточные частицы (вирусы) могут находиться в жидкокристаллическом состоянии. Жидкие кристаллы играют определенную роль в реализации механизмов жизнедеятельности человеческого организма. Установлено, что некоторые болезни (атеросклероз, желчнокаменная болезнь), связанные с образованием в организме твердых кристаллов, возникают через стадию появления жидкокристаллических состояний. Жидкокристаллические мембраны регулируют ионный транспорт в процессах самоорганизации биологических структур.

Количество известных в настоящее время жидких кристаллов превышает десятки тысяч и непрерывно увеличивается.

2.3.3. Квантовые жидкости

Квантовая жидкость – жидкость, на свойства которой существенное влияние оказывают квантовые свойства ее частиц. Квантовые эффекты существенны при очень низких температурах, когда длина волны де Бройля теплового движения частиц (*волны де Бройля* – волны, связанные с любой движущейся микрочастицей, отражающие ее квантовую природу, см. 5.1.1) становится сопоставимой с расстоянием между частицами. В этот момент происходит так называемое квантовое вырождение жидкости. С понижением температуры квантовые эффекты усиливаются. При достаточно низкой температуре любая жидкость должна была бы стать квантовой. Однако большинство жидкостей затвердевает раньше, чем начинают проявляться квантовые эффекты. Поэтому в экспериментах используют только две упомянутые в 2.1.3 квантовые жидкости – ^4He и ^3He при 7–1–2 К. Квантовые жидкости классифицируют по статистике их частиц, различая бозе-жидкость и ферми-жидкость.

Бозе-жидкость – квантовая жидкость, в которой элементарные возбуждения (квантичности, бозоны) обладают нулевым или целочисленным спином. К бозе-жидкостям относят жидкий ^4He , а также совокупности куперовских пар электронов (бозонов), образование которых приводит к сверхпроводимости вещества (см. 9.7).

Ферми-жидкость – квантовая жидкость, квантичности которой (фермионы) обладают полуцелым спином и подчиняются статистике Ферми–Дирака, разработанной для описания совокупности именно таких частиц. Ферми-жидкостями являются жидкий ^3He и электроны в металле. Фермионную модель жидкости, состоящей из безмассовых частиц, назы-

яют моделью Латтингера (Luttinger). Жидкость Ламтингера – виртуальная жидкость с необычными свойствами, которая еще не реализована. Электронно-дырочная жидкость – конденсированное состояние неравновесной электронно-дырочной плазмы в полупроводниках. Ее существование было теоретически предсказано советским физиком Л.В. Келдышем в 1968 г., а экспериментальное исследование началось в 1969 г. После достижения некоторой (зависшей от температуры) концентрации электронов их взаимодействие с дырками приводит к «сжижению» электронного газа и образованию конденсированной электронно-дырочной фазы. Она существует в виде капель, размер которых, прикладывая давление, удалось довести до 0,1–1,0 нм и достичь рекордных времен их жизни: 1 нс в Ge и 1 пкс в Si. Теоретически существует возможность образования так называемой *экзимерной жидкости*. Если бы в экзимере отношение эффективных масс дырки и электрона было бы $m_h / m_e \gg 10$, формирующиеся бизэкситоны могли бы образовать диэлектрическую молекулярную жидкость, подобную жидкому водороду. Однако многочисленные попытки экспериментального обнаружения конденсации бизэкситонов в полупроводниковых кристаллах не увенчались успехом.

Важнейшее положение теории ферми-жидкости, созданной Л.Д. Ландау в 1956 г., состоит в том, что импульс, определяющий энергию квазичастицы и распределение квазичастиц – фермиевский импульс p_F , связан с плотностью числа атомов жидкости N/V соотношением

$$p_F = k(3\pi^2)^{1/3} (N/V)^{1/3},$$

где N – число частиц; V – объем ферми-жидкости.

2.3.4. Дисперсные жидкие системы

Дисперсные системы – гетерогенные системы, состоящие из множества мелких частиц какого-либо конденсированного тела (дисперсная фаза), находящихся в однородной среде (дисперсионной среде). *Коллоидные системы* (коллоиды) – дисперсные системы с частицами размером от 10^3 до 10^7 нм. Типичные коллоиды с жидкой дисперсионной средой – золи, эмульсии, суспензии, пены. Дисперсные жидкие системы, обладающие минимумом свободной энергии, термодинамически устойчивы. Они характеризуются постоянством распределения частиц дисперсной фазы по размеру и количеству частиц в единице объема. Термодинамически неустойчивые дисперсные системы проявляют тенденцию к переходу в состоянии с меньшей свободной энергией. Такой переход может происходить в результате коагуляции (слипания частиц дисперсной фазы), коалесценции (слипания капель или газовых пузырьков при соприкосновении) или вследствие конденсационного роста одних частиц за счет растворения других. Физическая природа сил, препятствующих сближению частиц, различна: расклинивающее давление адсорбционно-сольватного слоя на

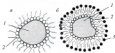
частиц, электростатическое отталкивание одноименно заряженных частиц и др. Капнетическая, или седиментационная, устойчивость жидких дисперсных систем означает, что седиментация (направленное движение частиц в поле гравитации) в них не происходит или оно можно пренебречь. Такая устойчивость обусловлена интенсивным броуновским движением частиц.

Ниже рассмотрены два вида жидких дисперсных систем, используемых в технике: магнитные и электрореологические жидкости.

Магнитные жидкости – ультрадисперсные устойчивые коллоиды ферро- или ферромагнитных частиц (см. 10.3) размером $10^3 - 10^4$ нм, диспергированных в жидкой среде (вода, керосин, веретенное масло, фторуглероды, сложные эфиры, жидкие металлы). Магнитная проницаемость таких коллоидов достигает 10, тогда как у обычных жидкостей $\mu \approx 1$. Намагниченность насыщения концентрированных магнитных жидкостей имеет порядок 100 кА/м.

Для придания седиментационной устойчивости в магнитные коллоиды вводят стабилизаторы – поверхностно-активные вещества (ПАВ). Обычно ПАВ состоит из полярных органических молекул, которые создают на поверхности магнитных частиц сорбционно-сольватные слои, препятствующие коагуляции. В неполярных дисперсионных жидкостях (масло, керосин, октан и др.) молекулы ПАВ адсорбируются «головками» на частице, а их гибкие неполярные «хвосты», родственные жидкости, направлены от частицы (рис. 2.8, а).

Рис. 2.8. Структура коллоидных частиц в неполярной (а) и полярной (б) дисперсионных жидкостях: 1 – частица; 2 и 3 – молекулы ПАВ, не растворенные в дисперсионной дисперсионной жидкости



Устойчивость дисперсных частиц в полярной жидкости обеспечивается характерным расположением двух слоев ПАВ (рис. 2.8, б). Молекулы первого слоя адсорбированы «головками» на частице, а родственные полярной дисперсионной жидкости полярные «головки» молекул второго слоя ПАВ удалены от нее, в то время как их неполярные «хвосты» направлены к частице. Физические характеристики основных типов магнитных жидкостей приведены в табл. 2.8.

Таблица 2.8. Физические характеристики магнитных жидкостей США и России

Жидкость-образец	Марка образца	Плотность при 20 °С, (г/см ³)	Вязкоупругая вязкость, мПа·с	Вязкость при 28 °С, Пас	Температура, °С	
					испытания (1 элемент 10° Пас)	испытания при $\rho = 1.0$ Вт/Вт
Углеводороды	HO1	1,25	32	0,006	5	76,7
Вода	AO1	1,38	32	0,1	0	25,5
Фторуглероды	01	2,85	8	2,5	-35	182
Эфиры	EO1	1,4	48	0,035	-62,2	40
Дифены	BO1	1,885	16	0,075	-37,2	149
Полифенилоланы	CI	2,48	8	7,5	10	260
Этилалканы	MINJK-41-02	1,25-1,3	Имеется 30	1,0-1,5	-60	260
Фенилвинил-соединения	MINJK-02-06/4	1,3	30	1,0-1,5	-108	360
Хлоралканы	MINJK-06-03/4	1,45	30	3,0	-85	530
Фторалканы	MINJK-13-13/4	2,1-2,2	30	2,0-4,0	-40	240
Трансформаторное масло	MINJK-03-07	0,33	40	0,89	-45	130
Этилы	CI-208	1,25-1,3	28-30	До 1	-60	180
Силканы	C2-40	1,35-1,5	38-70	0,12-0,35	-70	70
Керосин	T-40	...	48-90	0,0300,18	-50	50

Области применения магнитных жидкостей в технике: визуализация распределения магнитных полей и доменной структуры ферромагнетиков (см. И0.3.3); рабочая среда магнитоуправляемых полупроводниковых светофильтров; гидромеханические преобразователи; излучатели звука; подвижные вакуумные уплотнения; смазки, удерживаемые магнитным полем в зоне трения. Основные технические параметры узлов, содержащих магнитные жидкости, представлены в табл. 2.9. Магнитные жидкости используются в биологии и медицине для управляемого рентгеновского контрастирования органов, создания запасов лекарственных средств, локального повышения температуры.

Таблица 2.9. Применение магнитных жидкостей в технике

Технические данные	Области применения
<i>Космическая техника</i>	
Герметизация валов ($d = 4-250$ мм) с правосторонней ($\tau = -1$ мПа) и левосторонней ($\tau = +1$ мПа) поступательным движением. Потери на трение на первом валу, мм, и торцевых уплотнениях. Исправная рабочая температура от -50 до $+50$ °С. Герметизация вакуума $p = 10^{-4}$ Па.	Ступица «Космос-962», 1978 г. Красный орбитальный корабль «Буран», 1988 г. Автоматические космические аппараты «Фобос», «Марс», 1982 г. Орбитальная станция «Мир», 1986 г.
<i>Вакуумная техника</i>	
Уплотнение валов ($d = 25-1200$ мм), работающих с окружающей средой $\tau \leq 5$ мПа	Установки для вакуумной плавки металлов при производстве особо чистых порошков, полупроводниковых кристаллов, редкоземельных элементов. Электроно-лучевая сварка корпусов вакуумной микроэлектроники.
<i>Биотехнологические и фармацевтические оборудование</i>	
Герметизация паромеханических устройств ферментаторов $p = 0,3$ МПа, $T \leq 150$ °С, $\tau \leq 25$ мПа	Аппараты непрерывного культивирования микроорганизмов, объем $V \leq 10$ л. Фармацевтическое оборудование, V до 1000 л. Промышленные биотехнологические ферментеры, $V \leq 100$ м ³
<i>Оборудование химических и нефтеперерабатывающей промышленности</i>	
Герметизация валов работающих в среде с давлением паровой фазы технологической среды от вакуумного до $p = 0,5$ МПа	Лазерное оборудование. Погружные электродвигатели. Оборудование каталитического крекинга и реформинга

Электрореологические жидкости состоят из непроводящей дисперсионной жидкости и твердой дисперсионной фазы, которая характеризуется высокой диэлектрической проницаемостью. Они проявляют электрореологический эффект – обратимое повышение вязкости в сильных

электрических полях. Изучение взаимодействия реологических течений с электрическим и магнитным полями, которые изменяют реологические параметры среды, составляет предмет электрореологии и магнитореологии. *Реология* – наука о деформациях и течении конденсированных сред.

В качестве дисперсионной среды электрореологических суспензий используются неволярные и слабоволярные органические жидкости с высоким удельным электрическим сопротивлением (порядка 10^{18} Ом·см). Это светлые нефтяные и растительные масла, дизельные, олефины и др.

В качестве дисперсной фазы широко применяют кремнезем (силикагель, аэросил, диатомит и т.п.), титанат кальция, твердые полупроводники. Эффективная вязкость электрореологических жидкостей увеличивается с повышением напряженности внешнего электрического поля. Теория вязкости электрореологических суспензий создана польским физиком-теоретиком М. Смигудовским (M. Smigudowski) в 1916 г. Она предполагает, что заряженная частица дисперсной фазы окружена слоем противоионов, часть которых диффузно распределена в жидкости. При течении суспензии нарушается симметрия двойного электрического слоя, а также баланс между его диффузной частью и ионами на поверхности частицы.

Основные области применения электрореологических жидкостей: фрикционные узлы (муфты сцепления, тормоза); системы регулирования течения жидкости по узкому каналу; элементы плавного регулирования хода в машинах.

* * *

Жидкость – особая конденсированная среда, обладающая свойствами твердого тела и газа, но демонстрирующая текучесть, которая обуславливает образование жидкостной поверхности с минимальной поверхностью зеркала. Силы между частицами жидкости не столь сильны, как в твердом теле, но достаточно прочны для того, чтобы ее структура не нарушалась в стационарных условиях. Основу молекулярной теории жидкости составляют представления о существовании в ней ближнего порядка. Статистические корреляции, определяющие взаимное расположение частиц жидкости, простираются на несколько межмолекулярных расстояний и исчезают лишь при достаточноном удалении частицу друг от друга. Использование жидкости в технике основано прежде всего на ее текучести, фазовых превращениях и на некоторых свойствах особых типов жидкостей – жидких кристаллов, магнитных, квантовых жидкостей и др.

Глава 3

ТВЕРДОЕ ТЕЛО

Твердое тело – агрегатное состояние вещества, которое характеризуется стабильностью формы и наличием движущимся атомам, совершающих малые колебания около положений равновесия. Изучением свойств твердого тела занимается самостоятельная область науки – физика твердого тела, развитие которой привело к появлению фундаментальных свойств материального мира и стимулируется потребностями техники. Около половины физиков мира работают в области физики твердого тела, почти половина всех научных публикаций по физике относится к исследованию твердого тела.

Систематизация данных о свойствах твердого тела началась с XVII в. Был установлен ряд эмпирических законов, описывающих воздействие на твердое тело механических сил, света, электрических и магнитных полей: законы Гука (Р. Нюок, английский естествоиспытатель, 1678 г.), Даламбера и Пони (P.L. Dulong, A.Th. Petit – французские физики, 1819 г.), Ома (G. Ohm, немецкий физик, 1826 г.), Видебрана–Франца (G. Wiedeman, R. Franz – немецкие физики, 1853 г.) и др. В первой половине XIX в. были созданы основные концепции теории упругости.

Представление о кристалле как совокупности атомов, упорядоченно расположенных в пространстве и удерживаемых около положений равновесия силами взаимодействия, изложено в трактатах Н. Симо (N. Simeo, датский естествоиспытатель, 1669 г.) и И. Ньютона (I. Newton – английский физик, создатель классической механики, 1686 г.), развито в работах Д. Бернулли (D. Bernoulli – швейцарский математик, 1727 г.) и А. Коши (A.L. Cauchy – французский математик, 1830 г.) и было в окончательно виде сформулировано швейцарским математиком О. Броне (A. Bravais) в 1848 г. В 1890 г. российский кристаллограф Е.С. Федоров и немецкий физик А. Шюенфлис (A. Schoenflies) показали возможность существования 230 пространственных групп симметрии кристаллов, т.е. вариантов упорядоченного расположения частиц в твердом теле.

В 1912 г. немецкие физики лауреат Нобелевской премии М. Лауэ (M. Laue), П. Клингманг (P. Kipping) и В. Фридрих (W. Friedrich) открыли дифракцию рентгеновских лучей на кристаллах, окончательно утвердив представление о кристаллическом твердом теле как упорядоченной дискретной структуре. В 1913 г. английский физик лауреат Нобелевской премии У.Л. Брэгг (W.L. Bragg) и российский кристаллограф Г.В. Вульф установили соотношение, связывающее период кристаллической решетки

и даму волны рентгеновского излучения с направленными дифракционными максимумами на решетчатых плоскостях. Это положило начало рентгеноструктурному анализу и другим дифракционным методам исследования структуры твердых тел. Впоследствии была обнаружена дифракция на кристаллах элементарных нейтронов и других частиц.

3.1. Кристаллическая структура

Кристаллы – твердые тела, обладающие трехмерной периодической атомной структурой и являющие (при равновесных условиях образования) естественную форму правильных симметричных многогранников. Присущее кристаллам регулярное расположение частиц (атомов, ионов, молекул), характеризующееся периодической повторяемостью в трех измерениях, называют *кристаллической решеткой*. Для обозначения кристаллического строения химических соединений вместо термина «кристаллическая решетка» употребляют термин «кристаллическая структура». Одним из основных свойств кристаллов является симметрия.

3.1.1. Симметрия кристаллов

Симметрия – одно из фундаментальных понятий физики и естествознания. В широком смысле слова *симметрия* – это неизменность (инвариантность) объектов и явлений природы по отношению к некоторым преобразованиям в пространстве переменных величин, описывающих эти объекты и явления.

Понятие симметрии используют в кристаллографии – науке об атомно-молекулярном строении, свойствах, образовании и росте кристаллов. Кристаллы при росте в термодинамически равновесных условиях приобретают правильную внешнюю форму в виде многогранников с плоскими гранями и прямыми ребрами. Если грани и ребра многогранников периодически повторяются, то такой кристалл обладает симметрией. Многогранник поворотом вокруг какой-либо оси, отражением в точке или плоскости может совмещаться сам с собой всеми своими точками. Операции (поворот, отражение, смещение), в результате которых объект (кристалл, геометрическая фигура) может быть совмещен сам с собой, называются преобразованиями симметрии, или симметрическими преобразованиями.

Если $F(x_1, x_2, x_3)$ – функция, описывающая объект, например, форму кристалла в трехмерном пространстве или какое-либо его свойство, а операция $g[x_1, x_2, x_3]$ осуществляет преобразование координат всех точек объекта, то g является операцией или преобразованием симметрии, а F – симметричным объектом, если выполняются условия

$$g[x_1, x_2, x_3] = x_1', x_2', x_3',$$

$$F(x_1, x_2, x_3) = F(x_1', x_2', x_3'). \quad (3.1)$$

После преобразования симметри части объекта, находящиеся в одном месте, совпадают с частями этого же объекта, находящимися в другом месте. Это значит, что в симметричном объекте есть подобные друг другу части – совместимые или зеркальные. В первом случае части объекта совпадают во всем своими точками путем наложения, во втором совмещение возможно только после предварительного отражения одной из частей в зеркале. Два объекта, являющиеся зеркальными отражениями друг друга, называются *энантиомерными*, например правая и левая руки, кристаллы кварца, молекулы аминокислот и др. Геометрические образы (точки, прямые линии, плоскости), относительно которых осуществляются симметрические преобразования, называют *элементами симметрии*.

Кристаллу может быть присуще не одно, а несколько преобразований симметрии. Совокупность операций симметрии данного кристалла образует *группу симметрии G*. Число операций, образующих группу *G*, называют *порядком группы*.

Группы симметрии классифицируют по числу и измерений пространства, в которых они определены, и по числу *n* измерений пространства, в которых объект неподвижен (их соответственно обозначают G_n^m). Для описания кристаллов используют несколько групп симметрии, из которых важнейшими являются *пространственные группы симметрии G_n^3* , описывающие атомную структуру кристаллов, и *точечные группы симметрии G_n^0* , описывающие их внешнюю форму. Последние называют также *кристаллографическими классами*.

Точечные группы симметрии. Основные элементы симметрии геометрических фигур (конус, шар, цилиндр, многогранник) – поворотная ось симметрии (простая и зеркальная), зеркальная плоскость симметрии, центр симметрии или центр инверсии. Соответственно операциями точечной симметрии являются:

поворот фигуры вокруг оси симметрии порядка *N* на угол $\alpha = 360^\circ/N$ (рис. 3.1, а);

отражение в плоскости симметрии *m* (зеркальное отражение, рис. 3.1, б);

инверсия $\bar{1}$ (симметрия относительно точки, рис. 3.1, в);

инверсионные повороты \bar{N} фигуры (комбинация поворота на угол $360^\circ/N$ с одновременной инверсией, рис. 3.1, г).

Геометрически возможные сочетания операций точечной симметрии определяют ту или иную точечную группу симметрии. При преобразованиях точечной симметрии по крайней мере одна точка объекта остается неподвижной – преобразуется сама в себя. В ней пересекаются все элементы симметрии. Примеры кристаллов, относящихся к различным точечным группам, приведены на рис. 3.2.

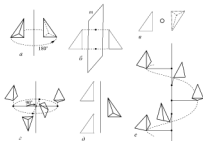


Рис. 3.1. Примеры операций симметрии: а - поворот; б - отражение; в - инверсия; г - шестигранный поворот 4-го порядка; д - осьевидное отражение; е - зеркальный поворот 4-го порядка

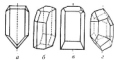


Рис. 3.2. Примеры кристаллов, принадлежащих к различным точечным группам кристаллографических классов: а - к классу m (одна плоскость симметрии); б - к классу 2 (один осевой поворот 2-го порядка); в - к классу $2/m$ (одна плоскость симметрии 2-го порядка); г - к классу $4/m$ (одна шестигранная ось 6-го порядка)

Точечные преобразования симметрии $g[x_1, x_2, x_3] = x_1', x_2', x_3'$ описываются линейными уравнениями

$$\begin{aligned}x_1' &= a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3, \\x_2' &= a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3, \\x_3' &= a_{31}x_1 + a_{32}x_2 + a_{33}x_3,\end{aligned}\quad (3.2)$$

т.е. матрицей коэффициентов (a_{ij}) . Например, при повороте объема вокруг оси x_3 на угол $\alpha = 360^\circ/N$ матрица коэффициентов имеет вид

$$\begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

а при отражении объекта в плоскости x_1, x_2 она выглядит так:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Число точечных групп G_2^* бесконечно. Однако в кристаллах возможны только операции и соответственно оси симметрии до шестого порядка, кроме пятого. В кристаллической решетке не может быть оси симметрии 5-го порядка, так как с помощью пятиугольных фигур нельзя заполнить пространство без промежутков. Элементы симметрии обозначаются символами: оси 1, 2, 3, 4, 6, инверсионные оси $\bar{1}$ (она же – центр симметрии или центр инверсии), $\bar{2}$ (она же плоскость симметрии σ), $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$. Количество точечных кристаллографических групп симметрии, описывающих внешнюю форму кристаллов, ограничено – их всего 32. Эти группы объединяют по признаку точечной симметрии формы элементарной ячейки в 7 сингоний (см. 3.1.2).

Пространственные группы симметрии. Пространственную симметрию атомной структуры кристаллов описывают пространственными группами симметрии G_3^* (их называют также федоровскими в честь обнаружившего их в 1890 г. Е.С. Федорова). Характерными для атомной структуры кристаллов операциями являются три некомпланарных переноса (т.е. в непараллельных плоскостях), называемых трансляциями, которые задают трехмерную периодичность атомной структуры кристаллов. Сдвиг элемента атомной структуры на векторы a , b , c или на вектор $t = p_1a + p_2b + p_3c$, где p_1, p_2, p_3 – любые целые числа, совмещает данный элемент с собой и, следовательно, является операцией симметрии (так называемая трансляционная симметрия).

Вследствие комбинирования в решетке операций трансляции и точечной симметрии в группах G_3^* возникают элементы симметрии с трансляционной компонентой – плоскости скользящего отражения и винтовые оси различных порядков (рис. 3.1, δ, ϵ).

Всего известно 230 пространственных групп симметрии G_3^* , к которым можно отнести любой кристалл. Совокупность переносов, присущих пространственной группе, есть ее трансляционная подгруппа, или *решетка Браве* (см. 3.1.2). Число таких решеток – 14.

Пространственные группы симметрии кристаллов – основы теоретической кристаллографии, дифракционных и иных методов определения атомной структуры кристаллов и описания кристаллических структур.

Дифракционная картина, получаемая методом рентгенографии, нейтронографии или электрографии (см. 13.2), позволяет установить симметрию и геометрические характеристики обратной решетки кристалла (см. 3.1.4), а следовательно и самой структуры кристалла. По наличию или отсутствию определенных дифракционных рефлексов определяют тип решетки Браве и ее принадлежность к той или иной пространственной группе.

3.1.2. Кристаллическая решетка

Существование кристаллической решетки в твердом теле объясняется тем, что равновесие сил притяжения и отталкивания между атомами, соответствующее минимуму его потенциальной энергии, достигается при условии трехмерной периодичности.

Кристалл есть однородное анизотропное тело. Однородность означает, что физические свойства кристалла одинаковы во всех его точках. Для описания кристаллической решетки нужно знать координаты центров атомов (или узлов решетки) в элементарной ячейке кристалла (рис. 3.3). Элементарная ячейка – часть атомной структуры кристалла, параллельными переносами которой (трансляциями) в трех измерениях можно построить всю кристаллическую решетку. Длины ребер элементарной ячейки a , b , c называют постоянными или периодами кристаллической решетки, а в векторной форме – векторами трансляции. Элементарная ячейка имеет форму параллелепипеда, ее выбор определяется симметрией кристаллов.



Рис. 3.3. Элементарная ячейка кристаллической решетки (матрицовая); атомы обозначены узлы решетки

В физике твердого тела наиболее часто в качестве элементарной ячейки используют так называемую ячейку Вигнера–Зейтца (рис. 3.4, а). Ю. Вигнер (En. Wigner) – американский физик – лауреат Нобелевской премии, Ф. Зейтц (F. Seitz) – его ученик, физик-теоретик. Для построения ячейки узел решетки соединяют линиями со всеми соседними узлами и через середины полученных отрезков перпендикулярно к ним проводят линии (в случае объемной ячейки – плоскости). Многоугольник, содержащий выбранный узел и ограниченный этими линиями, и есть элементарная ячейка. Все точки внутри многоугольника лежат ближе к центру ячейки, чем к любой другой трансляционно эквивалентной точке кристалла. Пример ячейки Вигнера–Зейтца для кубического объемно-центрированного кристалла приведен на рис. 3.4, б.

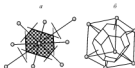


Рис. 3.4. Ячейка Вигнера–Зейтца: а – плоская (двухмерная) решетка; б – для объема элементарного куба (элементарной ячейки)

Ячейка Вигнера–Зейтца полностью определяет трансляционную структуру кристалла и при смещении на векторы трансляции решетки заполняет собой весь кристалл. Ячейка Вигнера–Зейтца обратной решетки представляет собой первую зону Бриллюна (см. 5.2).

В элементарной ячейке кристалла может размещаться от одного атома (химические элементы) до сотен (химические соединения) и миллионов атомов (белки, вирусы). Соответственно периоды кристаллических решеток составляют от нескольких десятых до 10^3 нм (табл. 3.1).

Таблица 3.1. Параметры элементарных ячеек некоторых кристаллов

Тип кристалла	Период кристаллической решетки, нм	Число атомов в элементарной ячейке
Химические элементы, простые соединения	0,5–1,0	1–10
Ионные и простые молекулярные соединения	1,0–2,0	До сотен
Сложные органические соединения	2,0–4,0	До тысяч
Белки	До 10–20	10^2 – 10^3
Вирусы	До 200	10^6 – 10^9

По признаку точечной симметрии элементарной ячейки все кристаллы делят на семь групп, получивших название кристаллографических систем, которые различаются соотношением между длинами ребер a , b , c ячейки и углами α , β , γ между ними (рис. 3.5):

- кубическая ($a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$);
- тетрагональная ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$);
- гексагональная ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$);
- тригональная ($a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$);
- ромбическая ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$);
- моноклинная ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$);
- триклинная ($a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$).

Каждую кристаллическую структуру можно охарактеризовать определенным набором трансляций. Разным соотношением значений векторов



Рис. 3.5. Конфигурация элементарной ячейки с параметрами a , b , c и α , β , γ (x , y , z – кристаллографическая система координат)

a , b , c и взаимной ориентации основных трансляций соответствуют решетке, отличающиеся друг от друга по симметрии.

В 1848 г. О. Браве математическим путем доказал, что существует 14 типов трехмерных геометрических фигур, характеризующих все возможные типы трансляционной симметрии кристаллической решетки (рис. 3.6).















Системы							
Тип решетки	три- клинная, $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ $\alpha, \beta, \gamma < 90^\circ$	моноклинная, $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma < 90^\circ$	ромбо- эдрическая, $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma < 90^\circ$	тетра- эдрическая, $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	три- гональная рhomбоэдри- ческая, $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma < 90^\circ$	гекса- гональная, $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$	кубическая, $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Прямоугольный							
Базометри- ромбоэдри- ческий							
Объемно цен- трированный							
Гранецентри- рованный							

Рис. 3.6. Трансляционные решетки Браве

Различают *дреманные* решетки Браве, в которых узлы расположены только в вершинах элементарных параллелепипедов, *базоцентрированные* (узлы в вершинах и в центрах двух противоположных граней) и *объемно центрированные* (узлы в вершинах и в центре параллелепипеда) и *гранецентрированные* (узлы в вершинах и в центрах осей граней). Понятие "решетки Браве" используют при описании атомной структуры кристаллов. В простейших случаях (например, у металлов) структура кристалла описывается одной решеткой Браве. Сложную кристаллическую структуру можно описывать несколькими решетками Браве, «вдвинутыми» одна в другую. Полное описание кристаллической решетки содержит характеристику пространственной группы симметрии, параметры элементарной ячейки, координаты атомов в ячейке. В этом случае понятие «кристаллическая решетка» эквивалентно понятию атомной структуры кристалла.

Структура кристаллических твердых тел отличается от идеализированной схемы, описываемой понятием «кристаллическая решетка». Идеализацией является представление о дискретности кристаллической решетки. В действительности электронные оболочки атомов, составляющих кристаллическую решетку, перекрываются, образуя непрерывное периодическое распределение заряда с максимумами около дискретно расположенных ядер. Идеализацией является также неподвижность атомов. Атомы и молекулы кристаллической решетки колеблются около положений равновесия, а параметры колебаний зависят от взаимодействия атомов (см. 3.1.6). С повышением температуры амплитуда колебаний увеличивается, что в конечном итоге приводит к разрушению кристаллической решетки и переходу твердого вещества в жидкое состояние. Кроме того, в кристаллах всегда имеются дефекты (см. 3.1.7), искажающие кристаллическую решетку.

3.1.3. Кристаллографические обозначения

В кристаллографии используют несколько методов описания симметрии кристаллов. Хотя большая часть этих методов создана еще до появления современной техники изучения атомов, они не утратили своей практической ценности.

Одна из самых важных задач кристаллографии – определение направления атомных рядов. Простой метод решения этой задачи основан на применении векторных обозначений.

Пусть проекции вектора на оси x , y , z куба представляют собой числа x_0 , y_0 , z_0 . Эти проекции удобно измерять в единицах длины ребра куба a . Найдет число r , для которого величины x_0/r , y_0/r , z_0/r составляют ряд наименьших целых чисел, пропорциональных проекциям. Эти величины называются *индексами направлений*, или *индексами Вейля* (P.Weiss – французский физик). Индексы направлений обычно заключают в квадратные скобки $[uvw]$. Отрицательные значения проекций на любую координатную ось имеют отрицательные индексы, которые обозначают чертой над соответствующим индексом. Направления, одинаково симметричные относительно всех трех координатных осей, образуют *зону*. Обобщенные индексы симметричных направлений заключают в угловые скобки $\langle uvw \rangle$.

В качестве примера рассмотрим вектор, проекции которого на оси координат равны: $x_0 = 2a$, $y_0 = a$, $z_0 = 1,5a$. Разделим эти числа на $r = 0,5a$ и получим три числа: 4, 2 и 3. Они относятся друг к другу так же, как исходные размеры проекций, и в то же время представляют собой последовательность из наименьших целых чисел, обладающих этим свойством. То есть полученные числа – это индексы направлений исходного вектора [423]. Ось $+x$ в прямоугольной системе координат имеет индекс [100], ось $-x$ – индекс $\bar{1}$ 00]. Диагональ грани xy обозначают индексами [110].

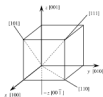


Рис. 3.7. Индексы направлений в трехмерной системе координат

а диагональ куба в положительном направлении – индексами $[111]$ (см. рис. 3.7). Восемь диагоналей куба $[111]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}11]$, $[1\bar{1}1]$, $[11\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$, $[\bar{1}1\bar{1}]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$ образуют группу $\langle 111 \rangle$, все они различаются положением чисел 1 и $\bar{1}$ в индексах.

В отличие от индексов направлений набор параллельных атомных плоскостей в кристалле характеризуется с помощью трех чисел, которые связаны с длиной отрезков, отсекаемых какой-либо плоскостью на осях координат: x_1, y_1, z_1 . Существует такое число k ,

которое при умножении на 0 б р т и в е значения длин этих отрезков дает ряд наименьших целых чисел, относящихся друг к другу как $1/x_1, 1/y_1$ и $1/z_1$. Числа $h = k/x_1$, $k = k/y_1$ и $l = k/z_1$ называют индексами Миллера (У. Миллер, W. Miller – английский кристаллограф) для плоскости и записывают в круглых скобках $(hk\bar{l})$.

При обозначении индексов плоскостей действуют те же общие правила, что и для индексов направлений. Отрицательные индексы соответствуют плоскостям, пересекающим отрицательные направления координатных осей. Так, плоскость с отрицательным x записывается как $(\bar{h}k\bar{l})$. Плоскости кристалла, эквивалентные по признаку симметрии, образуют группу, в которой индексы заключаются в фигурные скобки: $\{hk\bar{l}\}$.

При обозначении кубических решеток эта схема имеет следующие особенности (рис. 3.8):

индексы параллельных плоскостей одинаковы $\{hk\bar{l}\}$; аналогичное правило справедливо и для индексов направлений, поэтому у параллельных атомных рядов индексы одинаковы $[uvw]$;

плоскость, параллельная одной из осей координат, имеет индекс 0 для этого направления;

угол θ между двумя кристаллографическими направлениями $[w_1v_1u_1]$ и $[w_2v_2u_2]$ рассчитывают по формуле

$$\cos \theta = \frac{u_1u_2 + v_1v_2 + w_1w_2}{\left[(u_1^2 + v_1^2 + w_1^2)(u_2^2 + v_2^2 + w_2^2) \right]^{1/2}}; \quad (3.3)$$

нормаль к плоскости с индексами $\{hk\bar{l}\}$ лежит в направлении $[hk\bar{l}]$; это позволяет применять формулу (3.3) для вычисления углов между плоскостями;

расстояние d между соседними плоскостями с индексами (hkl) можно вычислить в единицах длины ребра куба по формуле

$$d = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}. \quad (3.4)$$

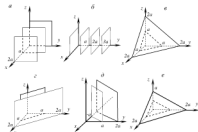


Рис. 3.8. Примеры обозначения кристаллографических плоскостей в кубической структуре:
 $a - (100)$; $б - (010)$; $в - (111)$; $г - (110)$; $д - (\bar{1}10)$; $е - (112)$

Из формулы (3.4) следует, что для кубической ячейки с ребром a расстояния между плоскостями с большими индексами Миллера меньше расстояний между плоскостями, имеющими малые индексы. В атомных плоскостях с большими индексами более высокая плотность расположения атомов (количество атомов на единицу площади). При описании физических и химических свойств твердого тела в большинстве случаев наиболее важны плоскости с небольшими индексами. Плоскости с индексами более 3 анализируют очень редко. Для описания основных свойств кристалла представляют интерес примерно лишь 15 групп плоскостей.

3.1.4. Обратная решетка

В физике твердого тела при анализе явлений, связанных с периодическим расположением атомных частей, используют понятие «обратная решетка». Она реально не существует в кристалле, а представляет собой удобную абстракцию, позволяющую математически просто и точно описать условия, в которых протекает то или иное явление в кристаллическом теле.

Обратная решетка – это периодическая решетка в абстрактном пространстве, элементарные векторы трансляции b_i которой связаны с основными векторами трансляции a_i исходной атомной решетки условиями

$$b_i \cdot a_j = \begin{cases} 2\pi, & i = j, \\ 0, & i \neq j. \end{cases} \quad (3.5)$$

Координаты узлов обратной решетки задают вектором трансляции $G = \sum_i L_i b_i$, где L_i – произвольные целые числа, $i = 1, 2, 3$ для трехмерной решетки или $i = 1, 2$ для двумерной. Размерность обратной решетки совпадает с размерностью прямой решетки. Так, для трехмерной прямой решетки обратная решетка является также трехмерной с элементарными векторами трансляции, равными в соответствии с условиями (3.5)

$$b_1 = 2\pi[a_2 a_3]/V; \quad b_2 = 2\pi[a_3 a_1]/V; \quad b_3 = 2\pi[a_1 a_2]/V. \quad (3.6)$$

Здесь $V = (a_1 [a_2 a_3])$ – объем элементарной ячейки прямой решетки. Объем элементарной ячейки обратной решетки равен $(2\pi)^3/V$. В обратной решетке вектор $G_{hkl} = hb_1 + kb_2 + lb_3$ перпендикулярен плоскости с кристаллографическими индексами hkl .

Симметрия обратной решетки полностью определяется симметрией решетки Браве. Например, обратная решетка для простой кубической решетки – простая кубическая, для гранцентрированной кубической – объемно центрированная кубическая (и наоборот) и т.д.

Обратная решетка – математический образ, выходящий многочисленными приложениями в кристаллографии и физике твердого тела. Понятие обратной решетки используют при описании дифракции частиц на кристаллической решетке, при анализе энергетических спектров электронов, фононов и других квазичастиц. Обратная решетка определяет структуру пространства квазиимпульсов квазичастиц (см. 3.3.1). Их волновые векторы определены с точностью до векторов трансляции обратной решетки G . Состояния квазичастиц, для которых квазиимпульсы отличаются на величину $\hbar G$, а остальные квантовые числа одинаковы, тождественны. Поэтому все физически неэквивалентные значения волнового вектора квазичастицы образуют элементарную ячейку обратной решетки. Соответственно энергетический спектр квазичастиц и другие функции волнового вектора являются периодическими функциями векторов трансляции обратной решетки.

3.1.5. Геометрическая модель

Для создания геометрической модели кристаллической структуры необходимо знать: а) параметры элементарной ячейки; б) симметрию кристаллической решетки, т.е. ее принадлежность к определенному типу решетки

Браве: а) координаты всех химически различных атомов и симметрию их позиций. По этим данным рассчитывают межатомные расстояния, взаимную координацию атомов и другие геометрические характеристики кристаллической структуры.

Графически кристаллическую структуру изображают в виде пространственного расположения атомов («шариков») в элементарной ячейке (рис. 3.9, а). С помощью модели, состоящей из крупных соприкасающихся «шаров», можно создать объемное изображение и показать контакты атомов в плотноупакованных молекулярных структурах (рис. 3.9, б).

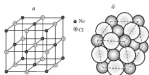


Рис. 3.9. Кристаллическая решетка хлористого натрия: а – положение атомов в элементарной ячейке; б – пространственное изображение, построенное с учетом размера элементарных оболочек атомов

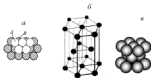


Рис. 3.10. Схема гексагональной плотноупакованной структуры: а – геометрия атомов в плоскостях; б – расположение атомов в кристалле; в – объемное изображение структуры кристалла

У многих технических материалов кристаллические структуры сравнительно просты. Ниже описаны примеры таких кристаллических структур.

В кристаллах часто встречается гексагональная плотноупакованная (ГПУ) структура. Она образуется при сопоставлении плотноупакованных атомных плоскостей (рис. 3.10, а) таким образом, что каждый атом *A* в верхней плоскости помещается в углублении между тремя атомами *B* в нижней плоскости. Это значит, что в ГПУ-кристаллах укладка атомных плоскостей соответствует последовательности *ABAB*.

Расположение атомов в ГПУ-структуре, состоящей из трех объемно-центрированных элементарных ячеек, показано на рис. 3.10, б. Такое расположение обеспечивает максимальную плотность упаковки жестких шаров. Каждый атом окружен 12 ближайшими соседями: 6 находится в той же плоскости, 3 – в верхней и 3 – в нижней плоскости (рис. 3.10, в).

Гранецентрированная кубическая (ГЦК) структура, или кубическая плотноупакованная структура, показана на рис. 3.11, а. Она также является плотноупакованной структурой – каждый атом имеет 12 ближайших соседей, при этом атомы касаются друг друга в точках на диагоналях грани (рис. 3.11, б).

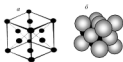


Рис. 3.11. Схема гранецентрированной кубической структуры: а – элементарная ячейка, б – объемная модель.

В простой кубической решетке атомы расположены только в вершинах куба (рис. 3.12, а) и касаются друг друга вдоль ребер куба. Эта структура имеет неплотную упаковку: каждый атом имеет всего 6 ближайших соседей. Такая структура характерна только для одного элемента – полиция, но ее часто используют в кристаллографии для упрощения полуквантовых расчетов.

Элементарная ячейка объемно-центрированной кубической (ОЦК) структуры представляет собой куб с атомами в каждой вершине и в центре куба (рис. 3.12, б). Такая структура тоже не имеет плотной упаковки, поскольку каждый атом окружен только восемью соседями, а точки сопоставления атомов находятся на диагоналях куба.

Большинство кубических структур можно представить как набор «ставленных» друг в друга простых кубических подрешеток. Так, ОЦК решетку можно рассматривать как систему из двух простых кубических решеток, одна из которых содержит атомы в вершинах кубов, а другая – центральные атомы. ГЦК решетка состоит из четырех простых кубических решеток, определенным образом ориентированных относительно друг друга.

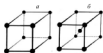


Рис. 3.12. Расположение атомов в элементарной ячейке:
а – кубической решетке; б – ОЦК



Рис. 3.13. Структура алмаза: объемное изображение

Большинство химических элементов и все химические соединения образуют более сложные кристаллические структуры. Некоторые из них представляют комбинации из рассмотренных выше основных кубических структур. Так, структуру алмаза можно рассматривать как сочетание двух графцентрированных кубических подрешеток, вставленных друг в друга (рис. 3.13).

Кубическая структура алмаза является неплотупакованной, поскольку каждый атом углерода окружен только четырьмя ближайшими соседями. Если представить себе, что атом находится в центре правильного тетраэдра, то его соседи будут расположены в четырех вершинах этого тетраэдра. Подобная структура образуется при кристаллизации германия, кремния и углерода.

Если две вставленные друг в друга ПЦК решетки заняты атомами разных элементов, возникает комбинированная структура, которую имеет именная соль NaCl (см. рис. 3.9, а). Первая подрешетка содержит ионы Na, и один из ее узлов расположен в начале координат. Другая подрешетка состоит из ионов Cl, которые находятся на серединах ребер первого куба. Если не делать различия между ионами Na и Cl, то решетка NaCl будет простой кубической.

Эти примеры охватывают небольшое количество кристаллических структур, среди которых есть чрезвычайно сложные. Существует множество методов расчета геометрических характеристик кристаллических структур. Для наиболее простых – кубических – решеток можно рассчитать следующие характеристики: 1) координационное число, т.е. количество ближайших соседей у атома; 2) *атомный радиус*, определяемый как половина расстояния между ближайшими соседями в кристалле чистого химического элемента (в долях ребра куба a); 3) *плотность упаковки* (доля объема, занятого сферическими атомами, относительно общего объема элементарной ячейки). Эти данные для элементарных кубических структур приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2. Некоторые характеристики кубических структур

Характеристика	Пряная кубическая	ОЦК	ГЦК	Решетка алмаза
Координационное число	6	8	12	4
Атомный радиус (a – длина ребра куба)	$a/2$ (0,5a)	$a\sqrt{3}/4$ (0,43a)	$a\sqrt{2}/4$ (0,35a)	$a\sqrt{3}/8$ (0,22a)
Количество атомов в элементарной ячейке	1	2	4	8
Плотность упаковки	5% (0,52)	$\pi\sqrt{3}/8$ (0,68)	$\pi\sqrt{2}/6$ (0,74)	$\pi\sqrt{3}/16$ (0,34)

На основе геометрического анализа кристаллических структур сделан ряд обобщений и установлены законы атомной структуры кристаллов. Они позволили сформировать представления об атомных радиусах, о типах химической связи в кристаллах (ионной, ковалентной, металлической, ван-дер-ваальсовой, водородной), установить закономерности плотной упаковки атомов и молекул в кристаллах, связи кристаллической структуры со свойствами кристаллов.

К настоящему времени изучено более ста тысяч кристаллических структур. Из них около 20 тысяч принадлежит неорганическим элементам и соединениям, минералам. Остальная – большая часть – относится к органическим веществам, в том числе биологического происхождения: белкам, нуклеиновым кислотам, вирусам. Созданы международные компьютерные банки данных, содержащие информацию обо всех неорганических, органических и биологических кристаллических структурах.

3.1.6. Колебания кристаллической решетки

Частицы, составляющие кристалл (атомы, ионы или молекулы), под действием внешних сил или в результате теплового движения могут смещаться относительно своих положений равновесия – узлов кристаллической решетки. Наличие межатомного взаимодействия препятствует выходу атомов из решетки, и их колебательное движение распространяется в виде волн по кристаллу. Этот процесс, характеризующий один из основных видов внутреннего движения частиц твердого тела, называется колебанием кристаллической решетки.

Под колебаниями атомов и ионов подразумевают колебания массивных по сравнению с электронами атомных ядер. Они обуславливают потенциальную энергию кристалла, зависящую только от координат ядер. На этих представлениях основан метод адабатического приближения – приближенный метод решения задач квантовой механики, при котором энергия электронов не учитывается. Амплитуда колебаний частиц в узлах решетки всегда существенно меньше, чем постоянная решетки, и тем боль-

ше, чем выше температура кристалла. Когда амплитуда достигает некоторого критического значения, кристаллическая структура разрушается, начинается процесс плавления кристалла, т.е. превращения его в жидкость. При последующем охлаждении амплитуда колебаний уменьшается, и при некотором критическом значении температуры жидкость затвердевает. Однако во время превращения колебаний атомов запрещено законами квантовой механики: даже при $T = 0$ К атомы совершают так называемые нулевые колебания, амплитуда которых значительно меньше межатомного расстояния. В кристаллах, состоящих из легких атомов, амплитуда колебаний может быть довольно большой. Так, жидкий гелий при атмосферном давлении не затвердевает даже при $T = 0$ К, и лишь при давлении больше 2,5 МПа он кристаллизуется.

Силы, которые удерживают атомы в положении равновесия, в первом приближении пропорциональны относительным смещениям атомов. Тогда модель колеблющейся кристаллической решетки можно представить в виде системы частиц, связанных упругими «пружинками» (рис. 3.14). Представление кристалла в виде совокупности частиц, связанных упругими силами, широко применяется в приближении. Оно приводит к уравнениям колебаний вида

$$m\ddot{u}(r) = -\sum_{r'} \beta(r-r')u(r'), \quad (3.7)$$

где r и r' – радиус-векторы узла кристаллической решетки, занятого атомами в равновесии и в смещенном состоянии; $u(r)$ – смещение атома из равновесного состояния, т.е. амплитуда колебаний; $\ddot{u}(r)$ – ускорение смещения; β – коэффициент.

В системах с гармоническим приближением могут распространяться упругие волны. При длинах волн больших, чем межатомные расстояния (малые частоты колебаний), гармоническое приближение дает те же результаты, что и модель кристалла как сплошной упругой среды. Когда длина волны сопоставима с межатомными расстояниями (большие частоты), начинают проявляться квантовые эффекты, особенно сильно при низких температурах. Это было экспериментально обнаружено по отклонению теплоемкости от закона Дюлонга и Пти (молярная теплоемкость всех твердых тел равна примерно 25 Дж / (моль·К) и объяснено в теории Эйнштейна, представляющей модель кристалла как совокупность гармонических осцилляторов, колеблющихся с одинаковой частотой (гармони-



Рис. 3.14. Представление элементарной ячейки объема (параллелепипеда кубического кристалла) в виде совокупности частиц, массы их, связанных «пружинками» с жесткостью β (3)

мелкий осциллятор – физическая система, совершающая гармонические колебания).

Упругие волны в кристалле всегда обладают дисперсией – зависимостью фазовой скорости гармонической волны от ее частоты. Фазовая скорость упругих волн, как правило, отличается от групповой скорости, с которой по кристаллу переносится энергия колебаний. Энергия взаимодействия между атомами связана с частотой колебаний, максимальное значение которой ω_{\max} обычно не превышает 10^{13} Гц. В интервале частот от 0 до ω_{\max} могут быть так называемые запрещенные зоны. Колебания, частоты которых соответствуют запрещенным зонам, а также колебания с частотами $\omega > \omega_{\max}$ не могут распространяться в кристалле.

В кристалле, состоящем из N элементарных ячеек по n атомов в каждой, существуют $3nN$ типов простейших колебаний. *Нормальные колебания*, или *моды*, – гармонические собственные колебания, которые могли бы существовать в линейных системах при отсутствии в них потерь энергии. Их число равно числу степеней свободы у совокупности частиц, составляющих кристалл ($3nN \approx 10^{23}$ – 10^{25} для 1 см^3 кристалла). Движение атомов в кристалле, не нарушающее его микроструктуру, можно представить в виде суперпозиции (результатирующего эффекта) нормальных колебаний частиц кристалла. Их амплитуду описывают собственными функциями (т.е. решениями) уравнения (3.7):

$$u(r) = e(k) \exp[ikr(n) - i\omega t], \quad (3.8)$$

где ω – частота колебаний.

Нормальное колебание в кристалле имеет вид плоской волны (нормальные волны), характеризующейся волновым вектором k , который определяет направление распространения фронта волны и ее длину λ , а также вектором поляризации $e(k)$, указывающем направление смещения атомов. Чаще всего происходит эллиптическая поляризация, когда каждый атом в нормальном колебании описывает эллипс около своего положения равновесия (рис. 3.15), причем нормаль к плоскости эллипса не совпадает по направлению с вектором k .

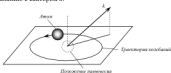


Рис. 3.15. Эллиптическая поляризация упругих волн в кристалле

Эллиптические орбиты одинаковы у идентичных атомов, занимающих эквивалентные положения в решетке. В кристаллах, где каждый узел является центром симметрии, все нормальные волны плоско поляризованы: атомы в любом нормальном колебании совершают возвратно-поступательным движением около своих положений равновесия.

Все $3nN$ нормальных колебаний кристалла объединяются в $3n$ групп, или ветвей, с различными векторами поляризации \hat{k} по N колебаний в каждой ветви. Каждая ветвь σ ($\sigma = 1, 2, 3, \dots, 3n$) характеризуется своим законом дисперсии $\omega = \omega_\sigma(\hat{k})$. В трехмерном кристалле существуют три ветви колебаний, называемых акустическими. При $\lambda \gg a$ (a – межатомное расстояние) они превращаются в обычные звуковые волны в твердом теле (отсюда термин «акустическая ветвь») с линейным законом дисперсии $\omega = c_s \lambda$ ($\sigma = 1, 2, 3$; c_s – фазовая скорость распространения волны), когда все атомы в элементарной ячейке кристалла колеблются в одной фазе. Акустические колебания охватывают полосу частот от 0 до $\omega_{\max} \sim 10^{13}$ Гц. С увеличением λ закон дисперсии становится более сложным.

В сложной кристаллической решетке ($n > 1$), кроме акустических, существуют ветви оптических колебаний, отличающихся тем, что при $\lambda \gg a$ и $\hat{k} = 0$, когда центр масс элементарной ячейки неподвижен, внутреннее движение кристалла сводится к смещению атомов внутри элементарной ячейки. При $\hat{k} = 0$ частоты оптических колебаний $\omega \neq 0$ (рис. 3.16). В монокристаллах колебания такого типа можно возбуждать электромагнитным полем, например световой волной с частотой, лежащей в ИК-области. Поэтому эти ветви называют оптическими. Как правило, частоты оптических колебаний выше, чем акустических, и тогда в спектре колебаний кристаллической решетки возникает запрещенная зона.

В твердых телах, имеющих дефекты кристаллической структуры, возникают локальные колебания, образующие так называемую примесную зону частот колебаний кристаллической решетки.

Теорию колебаний кристаллической решетки используют для объяснения таких физических явлений, как теплоемкость, теплопроводность, тепловое расширение, электропроводность твердых тел. Тепловые колебания атомов в кристалле рассматривают как процесс термического возбуждения квазичастиц – фононов (см. 3.3.2). Слабо возбужденное состояние кристалла в термодинамическом отношении эквивалентно разреженному



Рис. 3.16. Дисперсия частот акустической (1) и оптической (2) ветвей. 1 – акустическая ветвь, 2 – оптическая ветвь

газу фононов, что позволяет использовать методы статистической механики идеального газа для описания тепловых и электрических свойств кристаллов. В частности, теплопроводность диэлектрических кристаллов определяется кинетикой рассеяния фононов на фононах и на дефектах кристаллической решетки (см. 7.4). В металлах рассеяние электронов на фононах дает основной вклад в электрическое сопротивление (см. 9.3.1).

3.1.7. Дефекты в кристаллах

В отличие от идеализированной модели кристалла в кристаллических твердых телах имеются нарушения правильного расположения атомов или ионов в узлах кристаллической решетки. Любое отклонение от периодической структуры кристаллической решетки называют *дефектом*. Дефекты кристаллической структуры оказывают существенное, порой определяющее влияние на такие свойства твердых тел, как электропроводность, фотопроводимость, прочность и пластичность, окраску кристаллов и т. д. Дефекты в кристаллах образуются в процессе кристаллизации; под влиянием электрических и магнитных полей, тепловых и механических воздействий; при введении в кристалл примесей; при облучении быстрыми частицами, рентгеновским или УФ излучением.

Дефекты классифицируют по геометрическому признаку, а именно по параметрам дефектных участков, размеры которых значительно превышают межатомное расстояние. Различают точечные, линейные, поверхностные и объемные дефекты.

Точечные дефекты вызывают искажение кристаллической решетки на расстояниях, сопоставимых с расстояниями между соседними атомами (или ионами). К точечным дефектам относят вакансии, межузельные атомы, примесные атомы замещения и внедрения.

Механизм возникновения термодинамически равновесных точечных дефектов впервые был предложен советским физиком-теоретиком Я. И. Френкелем. В соответствии с вероятностным характером колебаний атомов в кристаллической решетке любой атом кристалла в какой-либо момент времени может приобрести энергию, значительно большую, чем средняя кинетическая энергия атомов кристалла. Такой атом может выйти из равновесного положения в узле решетки, переместиться по кристаллу и, передавая энергию другим атомам, занять новое равновесное положение. Если все ближайшие узлы решетки заняты, то он может разместиться только в межузельии. Оставшийся пустым узел получает название *вакансии*. Парный точечный дефект «вакансия – атом в межузельии» называют *дефектом Френкеля* (рис. 3.17, а).



Рис. 3.17. Схематическое изображение точечных дефектов а – Френкеля; б – Шоттки

Кроме дефектов Френкеля в кристаллах образуются одиночные вакансии, открытые немецким физиком В. Шоттки (W. Schottky). Дефекты Шоттки образуются в результате выхода атома из объема кристалла на его поверхность (рис. 3.17, б). Образовавшаяся вакансия мигрирует затем в глубь кристалла. Дефекты Шоттки уменьшают плотность кристалла, образовавшие дефекты Френкеля на плотность кристалла не влияют.

Вакансии возникают и исчезают в результате теплового движения атомов. Они беспорядочно перемещаются в кристалле, обмениваясь местами с соседними атомами. Равновесная концентрация вакансий n_v экспоненциально растет с повышением температуры кристалла:

$$n_v = N \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right), \quad (3.9)$$

где N – число атомов в единичном объеме; E_v – энергия образования вакансии. Вблизи точки плавления кристалла n_v обычно достигает 1–2 % от числа атомов в единице объема. При комнатной температуре у большинства металлов одна вакансия приходится примерно на 10^{13} атомов.

Равновесная концентрация пар Френкеля также экспоненциально зависит от температуры:

$$n_p = \sqrt{NN'} \exp\left(-\frac{E_p}{2kT}\right), \quad (3.10)$$

где N и N' – соответственно число узлов и междоузлий в единице объема E_p – энергия образования пары Френкеля (табл. 3.3).

Атомы внедрения – это избыточные атомы, проникшие в кристаллическую решетку, но не занимающие ее узлов. Эти дефекты могут быть двух видов: 1) атомы внедрения такого же типа, как в узлах решетки; 2) «чужие» атомы, т.е. внедренные атомы примеси.

В первом случае атом с поверхности кристалла или из узла решетки переходит в его объем и занимает место в одном из междоузлий решетки (междуузель-

Таблица 3.3. Энергия образования пар Френкеля в некоторых кристаллах

Кристалл	E_p , эВ
NaCl	2,02
LiF	2,68
LiCl	2,12
LiBr	1,80
LiI	1,34
KCl	2,1–2,4
AgCl	1,4
AgBr	1,1

мой атом). Дефекты второго вида в кристаллах образуют «чужие» атомы или ионы, которые могут проникать в междоузлия кристаллической решетки либо замещать атомы кристалла в узлах решетки.

Энергия образования вакансий пропорциональна энергии связи в кристалле. Так, например, чтобы создать вакансию в кристалле германия или кремния, надо разорвать четыре ковалентные связи. Расчет показывает, что энергия образования вакансий в германии равна примерно $3,2 \cdot 10^{19}$ Дж (2 эВ), а в кремнии – $3,7 \cdot 10^{19}$ Дж (2,3 эВ).

Энергия образования атомов внедрения зависит от размера внедренного атома и плотности упаковки кристалла. В плотноупакованных металлических кристаллах со структурой ГЦК или ГПУ она велика – от 3 до 5 эВ. Для неплотных структур типа германия эта энергия меньше. Энергия образования внедренных примесей при небольших размерах атомного атома также невелика. Атомы водорода, углерода, кислорода и азота легко образуют дефекты внедрения в кристаллической решетке металлов. Например, при подходящих условиях цирконий будет поглощать так много водорода, что его атомы займут почти все междоузлия кристаллической решетки циркония.

Вакансии, межузельные ионы, примесные атомы и ионы могут изменять цвет кристалла, поглощая свет в той области спектра, где собственное поглощение кристалла отсутствует. Такие точечные дефекты называют *центрами окраски*.

Основные механизмы образования точечных дефектов: смещение атомов из узла решетки в результате механических воздействий, например при облучении кристалла атомами или другими частицами с высокой энергией (*радиационные дефекты*); термоактивированное зарождение вакансий и внедренных атомов (*тепловые дефекты*). В отличие от тепловых радиационные точечные дефекты термодинамически неравновесны, так что после прекращения облучения состояние кристалла не является стационарным.

Для образования простейшего радиационного дефекта (пары Френкеля) необходима энергия, превышающая некоторое пороговое значение E_0 – *пороговая энергия*. Если энергия, переданная движущейся частицей атому мишени в результате упругого столкновения, превышает E_0 , то атом мишени, выбитый из узла решетки, оставляет вакансию и смещается в междоузлие. Если энергия смещенных атомов (называемых *атомными ионами*) превышает E_0 , то они могут, в свою очередь, создать вторичные атомы ионы, вторичные – третичные и т.д. до тех пор, пока энергия смещенных атомов не окажется меньше порогового значения E_0 . Таким образом, движущаяся частица с высокой энергией может инициировать каскад атомных смещений, а вдоль пути ее движения образуется сильно радиационная кристаллическая область (рис. 3.18).

Величина E_d для разных кристаллов составляет от 14 до 35 эВ. При облучении быстрыми частицами (нейтронами, протонами с энергией в десятки МэВ) энергия, сообщаемая смещаемым атомам, может достигать десятков кэВ, т.е. в тысячи раз превышать E_d . Образование каскада смещений, как и возникновение отдельного дефекта Френкеля, происходит за очень короткое время — 10^{-13} – 10^{-16} с.

После этого в кристалле начинается длительный процесс релаксации напряжений, который в конечном счете определяет количество и распределение образовавшихся в решетке дефектов.

Линейные дефекты представляют собой нарушение правильного чередования атомных плоскостей в кристаллической решетке и называются дислокациями. Они возникают в процессе роста кристаллов и при их пластической деформации. Дислокации отличаются от других дефектов тем, что значительное нарушение регулярности кристаллической структуры сосредоточено вблизи некоторой линии, пронизывающей кристалл. Простейшими видами дислокаций являются краевая и винтовая дислокации.

Краевая дислокация представляет собой линию внутри кристалла, вдоль которой обрывается край «лишней» атомной плоскостности (рис. 3.19, а). На рис. 3.19, б изображена линия OO' дислокации, возникшей в результате сдвига части кристалла на одно межатомное расстояние, и показано расположение атомов в плоскости, перпендикулярной этой линии. Краевая дислокация перпендикулярна вектору сдвига. Вектор b , длина которого равна величине сдвига, называют **вектором Бюргерса** (по имени датского физика Дж. Бюргерса, J. Burgers).



Рис. 3.18. Схема образования каскада смещений

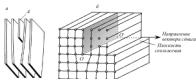


Рис. 3.19. Краевая дислокация а — образ атомной плоскости A внутри кристалла; б — возникновение дислокации в результате сдвига

Плоскость, проходящая через вектор b и линию дислокации, называется плоскостью скольжения. Видно, что на n вертикальных атомных плоскостей, расположенных ниже плоскости скольжения, приходится $n+1$ плоскостей выше плоскости скольжения.

Винтовая дислокация возникает в результате сдвига на период решетки одной части кристалла относительно другой вдоль некоторой полу-плоскости, ограниченной прямой (осью дислокации OO'), по которой сдвига не происходит (рис. 3.20, а). В этом случае вектор сдвига параллелен оси дислокации.

Если ось винтовой дислокации выходит на поверхность кристалла, то на последней образуется ступенька толщиной в один атомный слой. При кристаллизации новые атомы присоединяются к ней и смещают край ступеньки, вызывая ее закручивание вокруг оси дислокации. В результате ступенька последовательно поднимается с одного «спирального этажа» на другой, что приводит к росту кристалла (рис. 3.20, б).

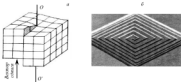


Рис. 3.20. Винтовая дислокация: а – схема образования; б – спираль роста, возникающая в месте выхода винтовой дислокации на поверхность кристалла в профиле

Между предельными типами краевой и винтовой дислокацией возможны любые промежуточные (смешанные дислокации), в которых линия дислокации может представлять собой произвольную плоскую или пространственную кривую. Линии дислокации не обрываются внутри кристалла: они могут быть замкнутыми (петля дислокации), выходить на поверхность кристалла либо разветвляться на другие дислокации.

Для того чтобы в идеальном кристалле образовалась дислокация, нужно, чтобы произошел сдвиг кристаллической решетки в некоторой части плоскости скольжения. Напряжения, необходимые для образования дислокации, называют теоретической прочностью сдвига или критическим скалывающим напряжением $\tau_{\text{теор}}$. Я.И. Френкель получил простую формулу для оценки сопротивления сдвигу в совершенном кристалле:

$$\tau_{\text{теор}} = \frac{d}{a} \frac{G}{2\pi}, \quad (3.11)$$

где d – расстояние между атомными плоскостями; a – межатомное расстояние в направлении сдвига; G – модуль сдвига. Несложный расчет свидетельствует, что критическое скалывающее напряжение составляет примерно $0,1 G$. Однако эксперименты показали, что сдвиг в большинстве кристаллических образцов начинается при значительно меньших напряжениях: значения предела упругости G , образцов составляет $(10^{-2}-10^{-3}) G$ (табл. 3.4). Это связано с тем, что сдвиг в решетке происходит не путем смещения отдельных атомных плоскостей друг относительно друга, а путем скольжения дислокаций, уже находящихся в кристалле.

Таблица 3.4. Модуль сдвига G и табличный предел упругости σ_y некоторых материалов

Материал	G , ГПа	σ_y , ГПа	σ_y / G
Олово (монокристалл)	19	0,0013	$7 \cdot 10^{-5}$
Серебро (монокристалл)	28	0,0006	$2 \cdot 10^{-5}$
Алюминий (монокристалл)	25	0,0004	$1,6 \cdot 10^{-5}$
Алюминий (чистый поликристаллический)	25	0,038	10^{-3}
Алюминий (технологический сплав)	~ 25	0,099	$4 \cdot 10^{-3}$
Дюралюминий	~ 25	0,36	$1,4 \cdot 10^{-2}$
Железо (поликристаллическое)	77	0,15	$2 \cdot 10^{-3}$
Сталь углеродистая (после термобработки)	~ 80	0,65	$8 \cdot 10^{-3}$
Никель-хромовая сталь	~ 80	1,2	$1,5 \cdot 10^{-2}$

Количество дислокаций в кристалле характеризуют плотностью, т.е. средним числом линий дислокаций, пересекающих внутри кристалла площадку в 1 м^2 . Плотность дислокаций обычно колеблется от 10^6-10^8 м^{-2} в почти совершенных монокристаллах до $10^{12}-10^{16} \text{ м}^{-2}$ в сильно искаженных кристаллах холоднообработанного металла. Выращивание практически бездислокационных кристаллов размером порядка 10^3 м и более возможно лишь при соблюдении ряда специальных мер.

Основную долю энергии дислокации составляет энергия упругих искажений решетки вокруг нее: на 1 м длины дислокации она имеет порядок $0,1 Gb^2$, где G – модуль сдвига, b – длина вектора Бюргерса. Энергия дислокации, приходящаяся на одно межатомное расстояние вдоль линии дислокации, равна примерно 10^{18} Дж (6 эВ).

Поверхностными дефектами в кристаллах являются дефекты упаковки, границы двойников и зерен, межфазные границы в сплавах, а также сама поверхность кристалла.

Дефекты упаковки – ошибки в порядке чередования плотноупакованных плоскостей кристаллической решетки. При пластической деформации или в процессе роста кристалла одна из атомных плоскостей периодической структуры может быть удалена. Такой дефект называют дефектом упаковки вычитания. Обратный случай, когда в последовательности плоскостей оказывается лишняя атомная плоскость, называют дефектом упаковки вложения или двойным дефектом (в этом случае можно считать, что из кристаллической решетки изъяты две атомные плоскости).

Дефекты упаковки могут образовываться в результате неоднородного распределения в кристаллической решетке вакансий либо межузловых атомов. В этих случаях дефекты упаковки не выходят на поверхность кристалла, а образуются внутри него. Край дефекта упаковки образуют линейные дефекты, называемые частичными дислокациями.

Образование дефектов упаковки приводит к увеличению энергии кристалла на некоторую величину, называемую энергией дефекта упаковки, которая в металлах и сплавах составляет от единиц до сотен мДж/м² (табл. 3.5). Очевидно, что чем меньше энергия E дефектов упаковки, тем больше вероятность их образования.

Таблица 3.5. Энергия дефектов упаковки некоторых кристаллов

Вещество	Графит	AlN	Cu ₂ Zn	Co	Ag	Cu	Si	Ni	Al	Fe ₃ Al
E , мДж/м ²	0,51	4	7	20	25	40	40–50	150	170	500

Дефекты упаковки возникают при *двойниковании* кристалла – образовании дефекта кристаллической решетки на границе двух областей кристалла с разной кристаллографической структурой: решетка в одной области является зеркальным отражением другой относительно некоторой плоскости, называемой плоскостью двойникования. Такое структурное образование называют *двойником*. Причинами двойникования могут быть быстрое тепловое расширение и сжатие кристаллов, нагревание деформированных кристаллов, переход из одной кристаллической модификации в другую (полиморфизм). Если однородность структуры монокристалла нарушена многочисленными двойниковыми образованиями, его называют *полнокристаллическим двойником*.

К поверхностным дефектам относят также *межзеренные границы* – поверхности раздела между различно ориентированными областями (зернами) поликристалла. Свойства межзеренных границ и приграничных областей определяются их атомно-кристаллическим строением. Вблизи межзеренных границ атомы «уходят» из узлов кристаллической решетки и образуют собственную периодическую (или квазипериодическую) структуру, характерную для данного поликристалла. Равновесное расположение атомов в этой структуре определяет характеристика межзеренной грани-

цы, в частности ее поверхностную энергию ($\sim 1 \text{ Дж/м}^2$). От числа и строения межзеренных границ зависят многие физические свойства поликристаллов: тепло- и электропроводность, диффузия, прочность, магнитная жесткость и др.

Поверхностными дефектами считают *меофазные границы* гетерофазных структур (например, в гетерогенных сплавах). Меофазные границы вследствие их большого разнообразия изучены менее систематично, чем межзеренные границы. Наиболее исследованы границы, разделяющие эпитахальные слои и кристаллическую подложку (*эпитаксия* – процесс наращивания монокристаллических слоев вещества на подложку, при котором кристаллографическая ориентация наращиваемого слоя повторяет кристаллографическую ориентацию подложки). Структура таких границ состоит из чередующихся участков бездефектного сопряжения кристаллической решетки и так называемых дислокаций несоответствия, компенсирующих разницу в параметрах решеток эпитахальной фазы и подложки.

Рассмотренные выше поверхностные дефекты называют *внешними*, так как они локализованы внутри твердого тела. Наружные дефекты точно соответствуют своему названию – это несовершенства, обусловленные тем, что *поверхность* твердого тела граничит с другой фазой. Явления, возникающие на границе твердого тела и других фаз, рассмотрены в гл. 12.

Объемные (трехмерные) дефекты – это поры, трещины, усадочные раковины, включения посторонних фаз, скопления примесей на дислокациях в кристаллической решетке и т.д. Они имеют значительную по сравнению с параметрами решетки протяженность во всех направлениях. Трехмерные дефекты образуются при кристаллизации и при фазовых превращениях в кристалле. Наличие большого количества примесей в кристаллизующемся расплаве может привести к образованию в кристалле крупных частей второй твердой фазы. Объемные дефекты снижают пластичность, влияют на прочность, электрические и магнитные свойства материалов.

Во многих случаях для предсказания вероятности возникновения дефекта в структуре кристалла используют формализованный аппарат геометрической топологии (см. 1.5). С позиций топологии образование наиболее распространенного линейного дефекта в кристаллах – *краевой дислокации* (см. рис. 3.19) – представляют следующим образом. Три целочисленных *топологических индекса* N_x , N_y и N_z характеризуют устойчивые дислокации в кристаллах. Дислокация – протяженный дефект в средах с некоторым упорядоченным аксиальным вектором \vec{l} . В жидких кристаллах это директор (см. 2.3.2), в твердых кристаллах – вектор Бюргерса. Каждый из индексов N_i сохраняется при распадах и слияниях дислокаций, а закон сохранения трех индексов (N_x , N_y , N_z) эквивалентен закону сохранения *вектора Бюргерса*: для контура, замыкающегося вокруг нескольких

дислокаций, вектор Бюргера равен сумме векторов Бюргера отдельных дислокаций.

3.1.8. Типы кристаллов

Все кристаллические твердые тела можно разделить на четыре основные группы, отличающиеся атомной структурой вещества и типом связи: ионные, ковалентные, металлические и молекулярные кристаллы.

Ионные кристаллы (например, NaCl) состоят из положительных и отрицательных ионов, «упакованных» в кристаллическую решетку (см. рис. 3.9). Связь между ионами имеет электростатическую природу и обусловлена притяжением между катионами и анионами (кулоновское взаимодействие). В кристаллической решетке ионных кристаллов не удается выделить отдельные молекулы, так как каждый кation одинаково связан с несколькими (обычно четырьмя, шестью или восемью) ближайшими анионами.

При образовании кристаллов типа NaCl атомы галогенов (F, Cl, Br, I), обладающие большим сродством к электрону, забирают валентные электроны щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs), имеющих низкие ионизационные потенциалы. Электронные оболочки образующихся ионов приобретают конфигурацию заполненных s^2p^6 -оболочек, типичных для инертных газов, ближайших в периодической системе к щелочным металлам (например, оболочка Na^+ подобна оболочке Ne, а оболочка Cl^- – оболочке Ar). В результате кулоновского притяжения анионов и катионов образуется решетка типа NaCl с координационным числом, равным 6. Ее образование сопровождается снижением номинальных зарядов ионов ($+1e$ для Na и $-1e$ для Cl) вследствие сдвига электронной плотности от аниона к катиону, так что заряд ионов в соединении оказывается равным $+0,92e$ для Na^+ , а для Cl^- несколько меньше $-1e$. В межатоомном пространстве электронная плотность близка к нулю. Снижение номинальных зарядов ионов в соединениях свидетельствует о том, что даже при взаимодействии типично электроотрицательных и электроположительных элементов образуются соединения, в которых связь не является чисто ионной.

По описанному механизму образуются также нитриды и карбиды многовалентных переходных металлов, большинство которых имеет структуру типа NaCl.

Энергию связи ионного кристалла в расчете на ионную пару (энергию решетки) можно оценить с помощью формулы Борна–Ланде:

$$E(\epsilon_0) = \frac{Z_+ Z_- e^2 \alpha_M}{\epsilon_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right), \quad (3.12)$$

где Z_1e и Z_2e – заряды ионов; σ_0 – постоянная Мадельунга (Э. Мадельунг, E. Madelung – немецкий физик-теоретик); $r_0 = r_1 + r_2$ – расстояния между ближайшими ионами (r_1 и r_2 – анионный и катионный ионные радиусы); n – показатель степени в формуле для потенциала сил отталкивания. Показатель n обычно определяют экспериментально по сжимаемости кристаллов, для большинства ионных кристаллов он изменяется в пределах от 6 до 10. Постоянная Мадельунга зависит от типа решетки и колеблется в небольших пределах (табл. 3.6).

Таблица 3.6. Постоянные Мадельунга

Тип кристалла	σ_0
NaCl	1,748
CaCl	1,763
ZnS (цинковая обманка)	1,678

Подставляя в уравнение (3.12) известные для NaCl значения $Z_1 = Z_2 = 1$; $\sigma_0 = 1,748$; $r_0 = 2,81 \cdot 10^{-10}$ м; $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл; $n = 9,4$, получаем $E = 12,9 \cdot 10^{19}$ Дж (~ 8 эВ). Это хорошо согласуется со значением, полученным экспериментально при комнатной температуре (табл. 3.7). Из формулы (3.12) следует, что основной вклад (~ 90 %) в энергию связи вносит электростатическое взаимодействие и только 10 % приходится на потенциал сил отталкивания.

Таблица 3.7. Энергия решетки некоторых ионных кристаллов

Кристалл	Параметр решетки ($a_0 = 2a$), Å	Энергия ионной решетки, кДж/моль (эВ/ион)	
		теоретическая	экспериментальная
LiCl	5,13	833,5 (8,65)	828,8 (8,60)
LiBr	5,49	787,9 (8,18)	792,0 (8,22)
LiI	6,00	728,4 (7,56)	737,7 (7,66)
NaCl	5,63	786,1 (7,85)	784,8 (7,94)
NaBr	5,86	738,5 (7,58)	725,1 (7,53)
KCl	6,28	682,0 (7,18)	687,8 (7,14)
KBr	5,99	666,5 (6,92)	653,5 (6,79)
KI	7,05	618,9 (6,55)	633,9 (6,59)
CaCl	4,31	638,8 (6,63)	648,9 (6,73)
CaBr	4,29	617,1 (6,35)	635,7 (6,65)
Cd	4,56	582,0 (6,04)	607,9 (6,31)
AgCl	5,35	849,3 (8,81)	888,6 (9,19)
AgBr	5,77	824,2 (8,55)	848,0 (8,77)
AgI	6,47	795,0 (8,25)	833,6 (8,65)
CoCl ₂	5,41	903,7 (9,38)	938,4 (9,64)

Ионные кристаллы имеют, как правило, высокие температуры плавления (например, у NaCl $T_m = 801^\circ\text{C}$), они очень тверды и хрупки (раскалываются вдоль определенных плоскостей). Большинство ионных кристаллов является диэлектриками, удельное электрическое сопротивление которых более чем на двадцать порядков выше, чем у металлов, однако их расплавы и растворы – хорошие проводники.

К ковалентным кристаллам относят твердые тела, кристаллическая структура которых образована за счет ковалентной связи. Это означает, что пары валентных электронов соседних атомов обобществлены «вытяжками» электронной плотности между связанными атомами. В таких кристаллах также нельзя выделить отдельные молекулы, так как вся структура кристалла образует одну гигантскую трехмерную молекулу. Типичными представителями кристаллов с ковалентной связью являются алмаз, кремний, германий, серое олово, которые построены по типу структуры алмаза (см. рис. 3.13).

Многие ковалентные кристаллы образованы соединениями $A^{IV}B^V$ элементов, равновесных вправо и влево от вертикали IV группы периодической системы, например боразон (BN), GaAs, GaSb, InAs, AlP; A^IVB^{VI} – оксид бериллия (BeO), шпинит (ZnO), сфалерит (ZnS) и др. Все эти соединения – полупроводники (см. 9.4.2), ширина запрещенной зоны которых изменяется от 0,2 до 2–4 эВ (см. табл. 9.7).

В ковалентных кристаллах количество ковалентных связей, образуемых каждым атомом с соседями, равно количеству неспаренных валентных электронов связанного атома. В этом смысле ковалентная связь является насыщаемой. Связи этого типа более прочны, чем ионные. Поэтому ковалентные кристаллы имеют очень высокую температуру плавления (алмаз плавится при 3500°C , кварц – при 1710°C).

Характерная черта ковалентной связи – ее направленность в пространстве, т.е. она образуется в направлениях, по которым локализуется электронная плотность. Вследствие направленности связи ковалентные кристаллы обладают высокой твердостью и хрупкостью.

Многие ковалентные кристаллы находят широкое техническое применение. Например, природные и синтетические алмазы используют для изготовления режущего инструмента. В больших количествах производят особо чистые кристаллы кремния, германия, арсенида галлия, которые являются основой полупроводниковой электронной техники.

Металлы составляют наибольшую часть известных в природе химических элементов: из 108 элементов таблицы Менделеева лишь 19 не являются металлами. За исключением Au, Ag, Pt, Cu, встречающихся в самородном состоянии, остальные металлы в природе существуют в составе химических соединений – оксидов, сульфидов и других, образующих руды. Распространенность некоторых металлов в земной коре показана в табл. 3.8.

Таблица 3.8. Содержание некоторых металлов в земной коре

Металл	Содержание, %	Металл	Содержание, %	Металл	Содержание, %
Al	8,8	Zn	0,02	Cu	$3 \cdot 10^{-4}$
Fe	5,3	Sb	0,015	Pb	$2 \cdot 10^{-4}$
Mg	2,3	Ag	0,01	Nb	$1 \cdot 10^{-4}$
Ca	0,6	Ti	0,008	Mo	$4 \cdot 10^{-4}$
W	0,2	Cr	0,003	Pd	$1 \cdot 10^{-4}$
Ni	0,09	Zr	0,0016	Au	$5 \cdot 10^{-7}$
MN	0,02	V	0,001	Pt	$5 \cdot 10^{-7}$

Хотя металлические кристаллы – это простейшие твердые вещества, металлическая связь не является самой простой. Природа металлической связи между атомами та же, что и ковалентной, т.е. предполагает обобществление внешних валентных электронов, однако их локализация иная – они равномерно заполняют межатомное пространство, образуя электронный газ. В отличие от ковалентной связи, когда пара электронов «курсирует» между двумя соседними атомами, в металлах все ноны обладают всеми электронами, которые могут свободно перемещаться от одного нона к другому. Связь в кристаллической решетке металла возникает вследствие сильного электростатического притяжения между положительными ионами и электронным газом.

Специфические свойства металлов – высокие электро- и теплопроводность – следствие высокой подвижности электронов. Наличие свободных электронов обуславливает ненепрерывный и ненасыщенный характер металлической связи. Поэтому большинство металлов кристаллизуются в структурах с плотной упаковкой и максимальными координационными числами, равными 12 (ГЦК- и ГПУ-решетки). Ряд металлов кристаллизуются в виде простых ОЦК-структур с координационным числом 8. Многие металлы обладают свойством полиморфизма, т.е. в зависимости от внешних условий могут кристаллизоваться в виде разных структур. Например, Li и Na при низких температурах образуют плотноупакованную гексагональную решетку, а при комнатных – кубическую объемно центрированную.

К металлическим кристаллам относят также вещества, состоящие из нематаллических томов, например полимерный кристалл (SN). Свойствами металлов обладают кристаллы оксидов типа MoO_3 , WO_3 , халькогенидов (NbSe_3 , TaS_2) и более сложных соединений со сложной структурой (например, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$), являющиеся высокотемпературными сверхпроводниками (см. 9.7). Интерметаллические соединения Cu_2Zn (β -латунь), AgZn и другие отличаются от обычных металлов более сложной кристаллической структурой.

К молекулярным кристаллам относят твердые тела, состоящие из молекул, связанных силами межмолекулярного взаимодей-

ния – ван-дер-ваальсовыми силами и водородной связью. Внутри молекулы атомы соединены более прочными ковалентными связями, поэтому плавление, затвердевание и полиморфные переходы в молекулярных кристаллах происходят без нарушения целостности молекулы.

Молекулярными кристаллами являются многие органические вещества (комплексные и элементоорганические соединения), бинарные химические соединения (H_2O , H_2S , CO_2 , HC и др.). В форме молекулярных кристаллов при низких температурах могут существовать некоторые простые вещества (H_2 , O_2 , N_2 , галогены, инертные газы).

Строение молекулярных кристаллов отвечает принципу максимального заполнения пространства и зависит от симметрии молекул и плотности их упаковки. Упадку определяют ван-дер-ваальсовы (дисперсионные) силы, характеризующие взаимодействие диполей. Диполь-дипольное взаимодействие обусловлено тем, что кратковременное смещение электронного облака даже в неполярной молекуле приводит к возникновению у нее дипольного момента или перераспределению в ней заряда. Такой мгновенный дипольный момент индуцирует навесный дипольный момент у соседней молекулы. Диполь-дипольное взаимодействие является результатом взаимного притяжения разноименно заряженных концов двух молекул – диполей. Эти силы притяжения и составляют дисперсионные силы.

Энергия ван-дер-ваальсовой связи между молекулами в молекулярных кристаллах очень мала и составляет обычно 0,02–0,15 эВ. Столь малые энергии связи обуславливают очень низкие температуры плавления этих кристаллов, причем $T_{пл}$ увеличивается с ростом атомного номера Z элемента (табл. 3.9). Это связано с тем, что с увеличением атомного номера элемента растет число электронов в атоме, его электронная оболочка становится более рыхлой и легче деформируется при взаимодействии атомов друг с другом. В результате дипольные моменты атомов увеличиваются, что приводит к возрастанию энергии связи между ними. Поэтому вещества с разными атомными номерами могут находиться в различных агрегатных состояниях при одинаковой температуре и давлении. Так, при комнатной температуре фтор ($Z = 9$) – газ, бром ($Z = 35$) – жидкость, вод ($Z = 53$) – кристалл.

Таблица 3.9. Температуры плавления некоторых молекулярных кристаллов

Кристалл	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn	N_2	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
$T_{пл}$, К	24,5	83,8	115,9	161,2	202,1	27,1	55,1	171,2	265,8	386,1

Молекулярные кристаллы с водородными связями образуются молекулами H_2O (лед), спиртов, карбоновых кислот, а также большинством молекул биологического происхождения. Классическим примером молекулярных кристаллов с водородной связью служит лед (рис. 3.21). В нем

атом водорода каждой молекулы воды образует водородную связь с атомом кислорода другой молекулы.

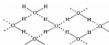


Рис. 3.21. Молекулярная структура льда. Точками обозначены водородные связи

Хотя водородная связь очень слаба, она связывает частицы в кристаллах прочнее, чем силы Ван-дер-Ваальса. Кристаллы с водородной связью плавятся при довольно низких температурах, но все же более высоких, чем вещества с ван-дер-ваальсовыми связями. Например, лед плавится при 0°C , тогда как сероводород замерзает только при $-85,6^\circ\text{C}$.

Большинство молекулярных кристаллов при комнатной температуре – диэлектрики, но некоторые (например, органические красители) демонстрируют полупроводниковые свойства.

Как правило, твердые вещества проявляют свойства, характерные для нескольких типов связи. Практически нет химических соединений, в которых связь была бы только ионной или ковалентной. Так, большинство ионных соединений имеет ионный тип связи с небольшой примесью ковалентности. Отличие в конфигурации электронных оболочек катиона и аниона обуславливает их взаимодействие, и можно говорить об образовании частично ковалентной связи.

3.1.9. Домены

Кристаллическая структура конденсированных тел предполагает существование упорядоченных областей структуры, связанных с воздействием на вещество физических полей. Домены (от франц. *domaine* – владения, область, среда) – области кристалла с однородной атомно-кристаллической, электрической или магнитной структурой, которые закономерным образом повернуты или сдвинуты относительно друг друга. Соответственно различают ферромагнитные домены, сегнетоэлектрические домены, упругие домены, домены Габба, домены в жидких кристаллах и др.

Ферромагнитные (антиферромагнитные) домены – области самопроизвольной намагниченности кристалла, в которых векторы намагниченности ориентированы определенным образом (см.10.4). Сегнетоэлектрические домены – области однородной спонтанной поляризации диэлектриков (см. 9.5.2). Упругие домены – области твердого тела с различной деформируемостью, возникающие при образовании новой твердой фазы внутри или на поверхности твердого тела (см. 8.2). Домены Габба

(I.B. Ginn – американский физик) – области полупроводника с разным удельным электрическим сопротивлением, которые образуются в одномерном полупроводнике в сильном внешнем электрическом поле. Представления о доменной структуре распространяются и на жидкие кристаллы (см. 2.3.2). Жидкокристаллическая упорядоченность имеет место в доменах, размеры которых $\sim 10^2 - 10^1$ нм. Внешними электрическими или магнитными полями можно ориентировать домены и получать жидкие монокристаллы.



Рис. 3.22. Зависимость свободной энергии F от параметра порядка M при различных температурах: $T > T_c$ (а), $T = T_c$ (б), $T < T_c$ (в); где T_c – температура фазового перехода

Домены образуются при фазовом переходе (см. 6.3) кристалла в состояние с более низкой симметрией. Всегда есть несколько вариантов менее симметричной кристаллической структуры, которая более упорядочена, чем исходная высокосимметричная. Домены различаются направлением вектора η , описывающего порядок в новой фазе (*орядок параметра*). Например, при ферромагнитном переходе (см. 10.3.3) таким вектором является вектор спонтанной намагниченности M , при сегнетоэлектрическом переходе (см. 9.5.2) – спонтанная поляризация P , при деформационных переходах (см. 8.2) – тензор спонтанной деформации. Если в исходном кристалле имеется только одна кристаллографическая ось, вдоль которой может располагаться вектор η , то симметричная фаза с $\eta = 0$ может перейти в два эквивалентных состояния с $\pm\eta$. Последние, сосуществая в одном

кристалле, образуют домены с противоположным направлением вектора η . Так, при ферромагнитном переходе два минимума свободной энергии соответствуют состояниям доменов с взаимно противоположным направлением вектора M (рис. 3.22).

Границей домена является *доменная стенка* – слой, в котором происходит постепенный переход от структуры одного домена к структуре соседнего. Ее толщина определяется конкурирующим влиянием двух факторов:

- 1) любое промежуточное состояние между состояниями стабильных доменов имеет повышенный уровень свободной энергии, поэтому равновесному состоянию кристалла соответствует минимальная толщина переходного слоя;
- 2) резкие изменения структуры кристалла, соответствующие минимальной толщине доменной стенки, энергетически невыгодны.

Толщина доменной стенки имеет порядок 1 – 1000 межатомных расстояний. Ее энергетическая характеристика – поверхностная энергия – равна $10^7 - 10^8$ Дж/см².

Доменная структура в принципе неравновесна и неустойчива. Однако в ряде случаев образование новой фазы способствует формированию равновесной доменной структуры, отвечающей минимуму свободной энергии кристалла. Появление в кристалле спонтанной намагниченности или поляризации сопровождается возникновением магнитного или электрического поля. Источники этих полей – магнитные полюсы или связанные электрические заряды – локализованы на поверхности, ограничивающей область однородной упорядоченной фазы. Магнитные или электрические поля концентрированы в объеме, занимаемом однородной фазой. Их энергия пропорциональна объему V фазы:

$$E = \Phi e V,$$

где e – плотность энергии поля, пропорциональная квадрату спонтанной намагниченности или поляризации; Φ – коэффициент, зависящий от формы области (размагничивающий фактор или деполаризующий множитель). Разбиение однородной фазы на домены приводит к возникновению чередующихся знакопеременных источников поля. Поле домена сосредоточено в его поверхностном слое, а энергия поля

$$E = \Phi e D S,$$

где S – площадь поверхности домена; D – толщина поверхностного слоя, примерно равна толщине домена.



Рис. 3.23. Поле в однородной пластине (а) и в пластине, разбитой на домены (б)

На рис. 3.23, а представлена схема распределения электрического поля в плоскопараллельной пластине, длина которой во много раз больше ее толщины λ . Поле однородно и сосредоточено внутри пластины. При разбиении пластины на домены поле в пластине исчезает, за исключением поверхностного слоя толщиной D (рис. 3.23, б), равной расстоянию между источниками разного знака, т.е. примерно толщине доменов. При образовании доменов энергия поля уменьшается по сравнению с однородным монокристаллическим состоянием в λ/D раз. Уменьшение энергии поля однородной пластины при его преобразовании в совокупность разнополюсных по-

лей, локализованных в поверхностном слое, и есть термодинамическая причина разбития кристалла на домены.

Во внешнем физическом поле домены становятся энергетически невыгодными: благоприятно ориентированные относительно поля домены «растут» за счет менее энергетически выгодных. Это приводит к возникновению в кристалле внутреннего поля, компенсирующего действие внешнего. Устанавливается новая доменная структура, соответствующая силе внешнего поля, а в идеале кристалл переходит в однодоменное состояние. Кинетика образования доменной структуры и ее изменений во внешних полях определяется подвижностью доменных стенок и процессами зарождения новых доменов. Взаимодействие доменных границ с периодическим полем кристаллической решетки, с дефектами и неоднородностями кристалла, а также с другими доменными границами приводит к «трению», которое испытывают границы при перемещении. Оно проявляется в необратимости изменения доменной структуры во внешних полях. Внутреннее трение обуславливает неодинаковость изменений суммарной намагниченности, поляризации или деформации, наблюдаемых при увеличении и уменьшении внешнего поля (явление гистерезиса).

3.2. Стеклообразное и аморфное состояния

Подразличное большинство твердых тел представляет собой неупорядоченные системы, в которых отсутствует дальний порядок, но существует ближний порядок в расположении частиц. Такие вещества, называемые некристаллическими, могут находиться в стеклообразном и аморфном состояниях.

3.2.1. Терминология и классификация

Понятия «аморфное» и «стеклообразное» состояния до сих пор не имеют общепризнанного однозначного трактования. Одни исследователи считают стеклообразное состояние частным случаем аморфного, с точки зрения других эти состояния тождественны, у третьих это совершенно разные состояния. Известный советский физик П.П. Кобко в монографии «Аморфные вещества» (1952 г.) на стр. 8 утверждал: «Аморфными телами называются вещества, не имеющие кристаллического строения», т.е. все вещества он разделил на два класса – кристаллические и аморфные. Тем не менее в физике твердого тела сложился упрощенный взгляд на понятия «аморфный» и «некристаллический», которые трактовались как синонимы. Такая точка зрения сохранилась в «Физической энциклопедии» (1994 г., т. 4): «Стеклообразное состояние – аморфное состояние вещества, формирующееся при затвердевании переохлажденного расплава». Вопрос о точном физическом содержании этих понятий приобрел актуальность в 1970-е годы в связи с появлением работ по тонким некристаллическим

пленкам. Определенную роль в него внесли российские физики А.И. Попов (1981 г.) и В.С. Минцев (1983 г.).

Общее понятие «некристаллическое состояние» объединяет частные понятия «аморфное» и «стеклообразное» состояния, подразумевая различия между ними. Все конденсированные тела – кристаллические и некристаллические – имеют ближний порядок. Кристаллические тела, кроме того, характеризуются дальним порядком. Отличительный признак некристаллических веществ – отсутствие дальнего порядка в расположении элементов структуры. Имея это в виду, твердые тела следует подразделять так, как показано на рис. 3.24.



Рис. 3.24. Формы упорядоченности в твердом теле

Стеклообразное состояние наряду с общим для конденсированных тел признаком ближнего порядка характеризуется, как все некристаллические тела, отсутствием дальнего порядка и, кроме того, температурной областью размывания вещества, а также отсутствием фазового перехода I рода при переходе из твердого состояния в жидкое и обратно. Порядок в расположении атомов или молекул в стеклообразных веществах распространяется только на короткие расстояния (5–10 Å), т.е. ближний порядок существует только в пределах первой-второй координационной сферы (координационную сферу составляют атомы или молекулы, ближайшие к рассматриваемой). Ближний порядок характерен и для жидкостей (см. гл. 2), но в жидкостях происходит интенсивный обмен соседних частиц местами, затрудняемый по мере возрастания вязкости. Поэтому твердое тело в стеклообразном состоянии можно рассматривать как перекладевшую жидкость с очень высокой вязкостью. Вязкость стеклообразующих полимеров составляет 10^{11} – 10^{14} Па·с, вблизи температуры плавления – 10^3 Па·с.

Стеклообразное состояние, вообще говоря, является метастабильным: при соответствующих условиях (под воздействием внешних факторов или

самопроизвольно) стеклообразное вещество может частично перейти в более устойчивое кристаллическое состояние. Это свидетельствует о том, что при одних и тех же температуре и давлении внутренняя энергия и объем вещества в стеклообразном состоянии больше, чем в кристаллическом. Длительный переход вещества из стеклообразного состояния в кристаллическое называется старением и является фазовым переходом I рода.

В стеклообразном состоянии могут находиться простые вещества (S, Se, As, P), оксиды (B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , As_2O_3 , FeO_2 и др.), халькогениды ряда элементов (As, Ge, P), некоторые галогениды и карбонаты. Типичным представителем вещества в стеклообразном состоянии является кварцевое стекло. На рис. 3.25 схематически показано строение кристаллического кварца (а) и кварцевого стекла (б). В кристаллическом кварце связи Si—O образуют регулярную решетку, распространившуюся на весь кристалл, в которой каждый атом кремния в тетраэдрическом порядке окружен четырьмя атомами кислорода. Такая структура простирается по всем трем направлениям. В кварцевом стекле каждый атом кремния тоже окружен четырьмя атомами кислорода (ближайший порядок сохраняется), но в отличие от кристаллического состояния угол между валентными связями не везде одинаков. В результате дальний порядок, характерный для кристаллов, нарушается, образуются различные по величине “комья” и отсутствует идентичное повторение структурных элементов.

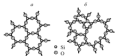


Рис. 3.25. Схемы неупорядоченной структуры кварца (показана только одна атомная пара): а – кристаллический кварц; б – кварцевое стекло (аморфный кварц)

Нерегулярность сетки атомов кремния и кислорода в кварцевом стекле приводит к появлению напряжений, т.е. к избытку внутренней (потенциальной) энергии. Энтальпия различных структурных групп, содержащих SiO_2 , меняется неодинаково при нагревании стекла. Поэтому кварцевое стекло не имеет определенной точки плавления и при нагревании размягчается постепенно. Сходными структурой и физическими свойствами обладают стеклообразные B_2O_3 и Al_2O_3 . У этих веществ сетка атомов удерживается ковалентными связями, чем и обусловлена их высокая температура плавления.

К некристаллическим твердым телам относят большой класс аморфных веществ, существующих чаще всего в виде тонких пленок. Структуру аморфных веществ характеризуют радиальной функцией распределения атомов $4\pi r^2 G(r)/dr$ (см. формулу 2.1), т.е. числом атомов в сферическом

слое толщиной dr , находясь на расстоянии r от произвольно выбранного атома. Функция $4\pi r^2 G(r)dr$ имеет максимумы на расстояниях, соответствующих межatomным. Площадь под каждым пиком radialной функции распределения зависит от координационного числа.

На рис. 3.26 приведены кривые radialного распределения для аморфного и кристаллического кремния, полученные методом дифракции рентгеновских лучей. На основе этих данных вычислены координационные числа z_i , средние расстояния r_i от выбранного атома до атома на координационной сфере с номером i , а также средние квадраты отклонения δ_i^2 атома i -й координационной сферы от его среднего положения, значения которых приведены в табл. 3.10.

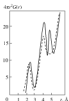


Рис. 3.26. Radialная функция распределения для аморфного (пунктирная линия) и кристаллического (сплошная линия) кремния

Таблица 3.10. Параметры ближнего порядка в аморфном и кристаллическом кремнии

i	Аморфный Si			Кристаллический Si		
	z_i	r_i , Å	δ_i^2	z_i	r_i , Å	δ_i^2
1	$4,9 \pm 0,1$	2,35	0,014	4	2,35	0,010
2	$11,6 \pm 0,5$	3,86	0,051	12	3,86	0,030

Видно, что первые координационные сферы в аморфном и кристаллическом кремнии практически одинаковы. Вторая координационная сфера в аморфном кремнии определена менее четко: значение δ_2^2 здесь заметно больше, чем в кристаллическом материале. Наибольшим отличием структуры аморфного кремния от кристаллического является полное исчезновение третьего координационного максимума на кривой radialного распределения, присутствующего на аналогичной зависимости для кристалла. Таким образом, структура кристалла и аморфного кремния характеризуется

ся ближним порядком, однако область, где строгий ближний порядок сохраняется, ограничена в аморфном Si лишь первой координационной сферой.

Структуру аморфного вещества можно представить в виде трехмерной непрерывной сетки. Однако в отличие от кристаллической решетки эта сетка неправильная, т.е. каждая ячейка несомненно деформирована. Случайные искажения длин связей и углов между ними, постепенно накапливаясь, приводят к исчезновению дальнего порядка.

При повышении температуры до некоторой критической величины (T_c) аморфные вещества кристаллизуются из твердого состояния. Так, тетраэдрические аморфные полупроводники (германий, кремний) и красный аморфный селен переходят в кристаллическое состояние при достаточно низких температурах. При температурах ниже критической аморфное состояние может длительно сохраняться без существенных изменений, т.е. является достаточно устойчивым. Превышение T_c приводит к необратимым изменениям, т.е. к кристаллизации вещества.

Таким образом, основное отличие стеклообразного состояния от аморфного состоит в том, что стеклообразные вещества при нагревании размягчаются и плавятся, а аморфные кристаллизуются.

3.2.2. Стекла

К стеклам относят твердые тела, не обладающие дальним порядком в расположении атомов, их магнитных моментов, электрических дипольных моментов молекул и т. д. Стекла характеризуются временным упорядочением: корреляция между положениями каждой частицы стеклообразной системы не убывает за большие промежутки времени.

Переход стеклообразной системы в твердое состояние (стекло) происходит при понижении температуры и называется *замораживанием* (стеклованием). Основное свойство стекол – наличие большого числа метастабильных долгоживущих замростоеваний, которые медленно релаксируют. Состояние стекла зависит от его предстории (например, от изменения температуры, давления, магнитного поля и т. д.).

Стекла классифицируют по типу содержащихся в них метастабильных структур, испытывающих замораживание: позиционные (структурные), спиновые, дипольные, электрические квадрупольные, протонные, сверхпроводниковые и др.

Среди *структурных стекол* различают металлические, ковалентные, полимерные (с точки зрения классификации, приведенной в 3.2.1, термин «металлические стекла» представляется некорректным, правильное называть их «аморфными металлами», см. 3.2.3). Для них характерно замораживание, вызванное замедлением движения атомов и молекул, типичное для стеклообразного состояния. Аморфные металлы (например, сплавы Fe-P, Zr-Cu) и ковалентные стекла (SiO_2 , $\text{Ge}_2\text{Se}_{11}$) являются метастабильными

фазами, способными к кристаллизации (для SiO_2 время кристаллизации $\sim 10^7$ лет). Эти стекла образуются при достаточно быстром охлаждении расплава, а при медленном охлаждении расплав кристаллизуется. Аналогично отверждаются расплавы полимеров, образованных макромолекулами с регулярной последовательностью мономерных звеньев (например, полистирол). Полимеры с нерегулярной последовательностью звеньев (полистирол, полипропилен) и сетчатые (или разветвленные) полимеры (см. гл. 4) образуют только стеклообразные твердые фазы. Их неупорядоченность является следствием первичной («замороженной») нерегулярности надмолекулярной структуры. Полимерные стекла, состоящие из длинных макромолекул с заторможенным внутренним вращением, при «расстекловывании» переходят не в текучее (как низкомолекулярные вещества), а в высокоэластическое состояние.

Наибольшее практическое применение получило структурное неорганическое стекло – твердый материал, образующийся в результате охлаждения жидкости (например, расплава неорганических оксидов, водного раствора солей, жидкого металлического сплава). Неорганические стекла различают по составу и назначению. По составу выделяют одно- и многокомпонентные стекла, состоящие из оксидов, галогенидов, халькогенидов и др. Наибольшее распространение в технике получили однокомпонентное силикатное кварцевое стекло, бинарные щелочносиликатные стекла состава $\text{M}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (где $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$), многокомпонентные щелочно-силикатные стекла, содержащие оксиды кальция, магния, алюминия. По назначению неорганические стекла разделяют на строительные (оконное, витражное), архитектурно-строительные (блоки, пакеты, трубы), технические (оптическое, химико-лабораторное, стекловолокно) и др. Стекла с особыми физическими свойствами используют в лазерах, фотохромных системах, линзах задержки.

Из неорганических стекол специального состава получают стеклокристаллические материалы (смазаты), состоящие из одной или нескольких кристаллических фаз, равномерно распределенных в стеклообразной фазе. Кристаллическая фаза в ситаллах отсутствует на предварительных стадиях изготовления материала и появляется лишь на стадии так называемого ситализирующего обжига, когда начинается кристаллизация стекла, инициируемая специальными добавками, выполняющими роль центров кристаллизации. Ситаллы состоят главным образом из силикатов, но известны ситаллы на основе оксидов германия, бора, фосфора и др. Ситаллы являются прозрачными диэлектриками, что в сочетании с высокой удельной массой и прочностью обусловило их применение в качестве радиопрозрачных материалов в авиакосмической технике, а также в радиоэлектронике и приборостроении.

Сливное стекло – магнетит, в котором ниже критической температуры T_c (температура замерзания) возникает термодинамически неравновес-

ное метастабильное магнитное состояние, которое характеризуется «замороженным» распределением ориентаций спиновых магнитных моментов атомов. Состояние «спиновое стекло» вызывается, как правило, наличием в твердом теле хаотически ориентированных магнитных моментов и поэтому обычно возникает в неупорядоченных или аморфных магнетиках (см. также 3.2.5). Выше T_f спиновое стекло переходит в равновесную магнитную фазу (например, парамагнитную, см. 10.3.2). Неравновесность состояния «спиновое стекло» подтверждают зависимости его физических параметров от времени, магнитной и термической предистории образца, а также от степени его однородности, химической чистоты и др., что резко осложняет получение воспроизводимых экспериментальных результатов. Для спиновых стекол характерны необратимые эффекты, в том числе магнитное старение, магнитный гистерезис и обусловленное ими явление магнитной памяти (см. 10.5).

Состояние «спиновое стекло» служит моделью при решении комбинаторных задач теории графов (раздела математики, основанного на геометрическом подходе к изучению объектов), теории организации и оптимизации параллельных вычислений в компьютерных сетях и др.

Дипольные смеси представляют собой системы с неупорядоченно расположенными диполями (магнитными и электрическими). Примером могут служить электрические дипольные стекла на основе соединений типа $K(Za)_xZb_{1-x}O_3$, где Z – это Ni, Li или Na, а $x \ll 1$. В элементарной ячейке $KTaO_3$ есть несколько нецентральных положений, в которых может оказаться примесь замещения Z , создавая локальный дипольный момент. При низких температурах электрическое дипольное взаимодействие приводит к «замораживанию» диполей (атомов Z) в неупорядоченном состоянии. Если концентрация примеси мала ($x = 0.5 - 0.1$), то определяющую роль играет короткодействующее взаимодействие между диполями, возникающее из-за большой поляризуемости стекла. Оно приводит к переходу стекла в регулярную сегнетоэлектрическую фазу (см. 9.5.2).

Электрическое квадрупольное (ориентационное) стекло имеет структуру $(KCN)_x(KBr)_{1-x}$, при $x = 0.5$. Определяющим является квадрупольное взаимодействие случайно расположенных одноосных молекул CN (квадруполь – электрически нейтральная система заряженных частиц, состоящая из двух диполей с равными по величине, но противоположными по знаку дипольными моментами).

Протоны в стеклах называют низкотемпературное состояние, возникающее в смешанных кристаллах $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$. В интервале $0.22 < x < 0.8$ они обладают неупорядоченным состоянием, характеризующимся замораживанием движения протонов на водородных связях.

Сверхпроводниковое стекло может образоваться в так называемых гранулированных сверхпроводниках, помещенных в сильное магнитное поле. Такие сверхпроводники состоят из гранул сверхпроводящего веще-

ства, размещенных в несверхпроводящей матрице и связанных между собой диэлектрическими контактами (тонкая изолирующая или несверхпроводящая прослойка между двумя сверхпроводниками, обеспечивающая протекание сверхпроводящего тока, см. 7.5). Сверхпроводниковое стекло характеризуется замороженным неупорядоченным распределением диэлектрических токов через контакты между гранулами. Роль «первичного» фактора беспорядка играет случайность в расположении гранул, приводящая к случайному распределению магнитных потоков в пространстве между гранулами. В слабом магнитном поле гранулированные системы ведут себя как обычные сверхпроводники второго рода.

Основным признаком перехода системы в состояние стекла является резкое замедление процессов релаксации при повышении температуры. Так, тангенсная вязкость η структурных стекол возрастает более чем на 12 порядков с приближением к точке замерзания T_f . Ее зависимость от температуры описывают эмпирическим законом Фогела–Фуэчера (*J.R. Vogel, G.S. Fisher*, немецкой и американской физики):

$$\eta = \exp\left[E_0/k(T - T_f)\right],$$

где E_0 и T_f – параметры, получаемые экспериментально. Условно точкой замерзания T_f считают температуру, при которой η достигает 10^{13} Па·с. Существование конечной температуры замерзания T_f свидетельствует о кооперативной релаксации в стеклах, связанной с согласованным взаимодействием большого числа частиц, в отличие от обычных активационных процессов, подчиняющихся закону Аррениуса: $\eta = \exp(E/kT)$ (*S. A. Arrhenius*, шведский физико-химик, лауреат Нобелевской премии (1903 г.)).

Количественная теория стекол пока не создана. Некоторые низкотемпературные свойства стекол (теплоемкость, теплопроводность и т.п.) хорошо описываются в рамках квантово-механического подхода представлениям о двухуровневых туннельных системах (см. 3.3).

3.2.3. Аморфные металлы

Аморфные металлы – твердые некристаллические металлы и их сплавы. Основные методы их получения:

- 1) быстрое охлаждение расплава (со скоростью 10^5 – 10^{10} К/с);
- 2) конденсация паров или напыление атомов на холодную подложку с образованием тонких пленок;
- 3) электрохимическое осаждение;
- 4) облучение кристаллических металлов интенсивными потоками нейтронов или нейтронов.

Аморфные металлы – метастабильные, термодинамически неустойчивые системы. Термостабильность аморфных металлов характеризуют тем-

пературой кристаллизации T_{cr} , воздействие которой в течение примерно 1 ч (отжиг) приводит к практически полной кристаллизации образца. Для наиболее распространенных в технике аморфных металлов T_{cr} находится в пределах 600–800 К. При температурах $T \leq T_{cr} - 200$ К аморфные металлы практически стабильны, их времена кристаллизации оцениваются в сотни лет.

Самая экономичная и высокопроизводительная технология получения аморфных металлов предполагает быстрое охлаждение тонкой струи расплавленного металла. Формирование аморфного состояния облегчается, если расплав содержит некоторое количество примесей. Таким методом получают аморфные металлы следующих видов: системы $M_{1-x}Y_x$, где М – переходной или благородный металл, Y – аморфизирующий неметалл, $x = 0.2$ (например, Pd–Si, Fe–B, (Fe, Ni)–(P, C)); сплавы металлов (Ti–Ni, Zr–Cu, Cu–Al, Mg–Zn).

Высокая однородность атомной структуры аморфных металлов, т.е. отсутствие дефектов структуры типа межзеренных границ, дислокаций и т.п., обуславливает их уникальные механические, коррозионные и магнитные свойства. Пределы текучести и прочности для ряда аморфных металлов очень высоки и близки к так называемым теоретическим пределам.

В табл. 3.11 приведены параметры механических свойств типичных аморфных сплавов (метод измерения твердости по Виккерсу HV основан на адвалансмане в образце четырехгранной алмазной пирамиды, см. 8.5).

Таблица 3.11. Механические свойства некоторых аморфных сплавов

Состав сплава	Твердость HV, ГПа	Предел прочности σ_b , ГПа	Модуль Юнга E, ГПа
Fe ₇₀ B ₃₀	10,8	3,5	170
Fe ₈₀ P ₁₀ C ₁₀	7,6	3,1	124
Fe ₇₃ B ₁₂ Si ₁₅	9,1	3,4	120
Fe ₆₀ Cr ₁₀ Co ₁₀ C ₁₀	11,3	4,0	–
Co ₇₁ Si ₁₀ B ₁₉	9,1	3,1	90
Co ₄₁ Cr ₁₄ Mo ₁₀ C ₁₄	14,0	4,1	–
Ni ₇₅ Si ₁₀ B ₁₅	8,6	2,5	80
Pd ₈₀ Si ₂₀	3,3	1,4	68
Co ₆₀ Zr ₄₀	4,1	1,9	–
Nb ₅₀ Ni ₅₀	8,9	3,0	131
Ti ₂ Cu ₈₀	6,1	2,2	100

Для сравнения в табл. 3.12 приведены аналогичные показатели кристаллических легированных сталей. Видно, что по механическим свойствам аморфные сплавы существенно превосходят кристаллические. Сравнить свойства аморфных и кристаллических сплавов одинакового химического состава не представляется возможным, поскольку большая часть аморфных сплавов не имеет простых монокристаллических аналогов.

Таблица 3.12. Механические свойства легированных сталей

Содержание легирующих элементов, мас.%, остальное – Fe	Твердость HV, ГПа	Предел прочности σ_b , ГПа	Модуль Юнга E, ГПа
Cr (1,5)	1,79	0,70	5,83
Cr (3,0)	2,79	1,10	12,29
Mn (1,5)	1,69	0,42	1,62
Mn (5,0)	2,79	0,75	4,89
Cr(4,0) – Si(1,0)	2,55	1,25	10,40
Ni(7,0) – Mo(0,7)	1,97	0,90	9,00
Cr(2,0) – Ni(0,2) – W(0,4)	2,69	1,30	14,40

Аморфные металлические сплавы в отличие от оксидных стекол являются пластичными. Большинство аморфных сплавов обладает очень высокой коррозионной стойкостью. У некоторых из них (например, сплавов железа и никеля, содержащих хром) коррозионная стойкость на несколько порядков выше, чем у лучших нержавеющих сталей. Высокие прочность и износостойкость обусловили ряд важных применений аморфных металлов: в головках для магнитной записи, в качестве армирующих элементов в композитах, для изготовления пружин в виде аморфной металлической ленты.

Аморфные сплавы на основе Fe, Co, Ni являются магнитно-прозрачными, что в сочетании с высоким удельным электрическим сопротивлением и, следовательно, низкими потерями на вихревые токи делает их более предпочтительными по сравнению с электротехническими сталями, например, при изготовлении трансформаторов, датчиков для измерения усилий, давления, смещения и др. (см. 3.2.5 и 10.3).

Аморфные металлические пленки, полученные осаждением металлы из паровозбуженного состояния на холодную подложку, кристаллизуются при $T \leq 300$ К и менее термостабильны, чем быстро охлаждаемые расплавы металлов. С ростом толщины стабильность пленок снижается. Коррозионная стойкость аморфных пленок выше, чем аналогичных кристаллических металлов. Физические свойства аморфных металлов, полученных осаждением (электрохимическим или из газовой фазы), а также радиационным воздействием на кристаллы, изучены недостаточно.

3.2.4. Аморфные и стеклообразные полупроводники

В 1956 г. было обнаружено, что некоторые стекла на основе халькогенов (серы, селена, теллура) обладают полупроводниковыми свойствами. Установление этого факта, а также последующие фундаментальные работы российских ученых А.Ф. Иоффе, А.Р. Ретеля, А.И. Губанова и английских физиков Н. Мотта (N. Mott) и Э. Девиса (E. Davis) послужили стимулом к теоретическим и экспериментальным исследованиям некристаллических (аморфных и стеклообразных) полупроводников.

В настоящее время некристаллические полупроводники разделяют на три группы.

1) Аморфные твердые тела с тетраэдрическими связями – кремний, германий, соединения A^IVB^V . Их получают в аморфном состоянии в виде тонких пленок методами осаждения (термическое испарение в вакууме, катодное напыление и т.д.). Физические свойства таких полупроводников в значительной степени подобны свойствам кристаллических аналогов.

2) Халькогенидные стекла – некристаллические вещества, содержащие атомы халькогенов (серы, селена, теллура), формируют путем охлаждения расплава. Они мало чувствительны к примесям, обладают симметричными вольт-амперными характеристиками, со временем претерпевают структурные изменения.

3) Стекла, основными компонентом которых являются элементы V группы таблицы Менделеева. По физическим свойствам эта группа аморфных полупроводников занимает промежуточное положение между халькогенидными стеклами и аморфными полупроводниками с тетраэдрическими связями.

Наиболее подробно изучены халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП) и элементарные тетраэдрические аморфные полупроводники (ЭТАП). Электрические свойства ХСП и ЭТАП определяются спецификой энергетического спектра электронов. Наличие в энергетических спектрах этих полупроводников областей с высокой и низкой плотностью электронных состояний – следствие ближнего порядка. Однако разупорядоченность их атомной структуры приводит к появлению дополнительных электронных состояний, плотность которых уменьшается по глубине запрещенной зоны.

Удельная электропроводность γ большинства ХСП практически не зависит от природы и концентрации примесей: примесные атомы проявляют максимальную валентность, отдавая все свои валентные электроны на образование ковалентных связей с основными атомами. Исключение составляют переходные металлы (Ni, Mo, W, Fe), примеси которых вызывают примесную проводимость, т.е. резкое возрастание γ (рис. 3.27). Предполагается, что ее создают d -электроны, которые могут не участвовать в образовании ковалентных связей.

Для многих ХСП характерен эффект *перехлещивания* (рис. 3.28) – быстрый ($\sim 10^{-10}$ с) обратимый переход из высокоомного состояния в низкоомное под действием сильного электрического поля напряженностью $E \geq 10^5$ В/см. Это объясняют, во-первых, инжекцией электронов (или дырок) из электродов и делокализацией захваченных носителей заряда, а во-вторых, ростом температуры в януре тока (инжирование тока – возникновение в диэлектриках и полупроводниках, находящихся в сильных электрических полях, токовой нити – януре – с радиусом R , меньшим поперечного размера образца). В ряде ХСП низкоомное состояние образца со-

хранится длительно, а для возврата в высокосоное состояние необходимо пропустить через образец кратковременный импульс тока. Этот эффект назван обусловлен частичной кристаллизацией ХСП в области токового пика.



Рис. 3.27. Зависимость проводимости аморфных стокбровских легированных от концентрации примесей переходных металлов



Рис. 3.28. Вольтамперная характеристика аморфных стокбровских легированных в условиях «эффекта переключения». 1 и 2 — высокосоное и аморфное состояние легированных

Благодаря прозрачности в длинноволновой области спектра ХСП применяют в оптическом приборостроении. Сочетание высокого сопротивления и большой фотопроводимости этих материалов используется в электрофотографии (ксерографии) и телевизионных передающих трубках типа видикон. Эффекты переключения и памяти позволяют получать быстродействующие переключатели и матрицы памяти. Плюс аморфного кремния и других ЭТАП перспективны для создания солнечных батарей, электростимуляторов, электрофотографических устройств и других преобразователей изображений.

3.2.5. Аморфные магнетики

Аморфные магнетики — класс магнитных материалов, сочетающих определенную магнитную атомную структуру, например, ферромагнитную, с некристаллической атомной структурой твердого тела в ограниченном интервале температур (под магнитной атомной структурой понимают упорядоченное пространственное расположение магнитных атомов в твердом теле либо определенную ориентацию и величину их магнитных моментов — спинов).

Магнитное состояние аморфных магнетиков характеризуется отсутствием дальнего порядка в расположении атомов, термодинамической неравновесностью, флуктуациями атомных магнитных моментов.

Наибольший практический интерес представляют аморфные сплавы переходных (Mn, Fe, Co, Ni) и редкоземельных (Eu, Gd, и др.) металлов с другими металлами и неметаллами (B, Si, Ge, Te и др.). При достаточной высокой температуре их намагниченность равна нулю. При понижении температуры ниже критической (точка Кюри) в них возрастает магнитное упорядочение. Перспективность технического использования аморфных магнетиков из металлических сплавов связана с относительной простотой их получения, уникальными магнитными свойствами, высокой коррозионной стойкостью, возможностью получения материалов с большой магнитной энергией. Недостаток аморфных магнетиков обусловлен принципиальной нестабильностью аморфного состояния. Со временем происходит перестройка атомной структуры аморфных магнетиков, соответственно меняются магнитные свойства. Кроме того, введение аморфизирующих добавок (неметаллов) снижает намагниченность аморфных магнетиков и делает их менее термостабильными.

Аморфные слои на поверхности изделий из магнетиков получают путем обработки сканирующим лучом лазера. При достаточной мощности лазерного излучения происходит быстрое охлаждение и затвердевание поверхностного слоя толщиной около 1 мкм. Он имеет повышенную твердость, прочность, коррозионную стойкость и может защищать изделия от механических и химических воздействий.

Аморфные магнетики применяют для изготовления трансформаторов, магнитных экранов, постоянных магнитов, головок магнитофона, систем магнитной памяти и других устройств электро- и радиотехники.

3.3. Квантовые представления в физике твердого тела

В конденсированных средах, состоящих из огромного числа молекул, атомов, ионов и электронов (10^{23} – 10^{24} частиц в 1 см^3), частицы сильно взаимодействуют между собой. Поэтому полная энергия конденсированной среды не есть сумма энергий отдельных частиц (как в идеальном газе). Развитие квантовой теории твердого тела (см. также 5.1) привело к концепции квазичастиц, которая оказалась плодотворной для описания свойств кристаллов, а также квантовых жидкостей, плазмы и при построении ядерных моделей атомов.

3.3.1. Концепция квазичастиц

Квазичастица (элементарное возбуждение) – фундаментальное понятие квантовой теории, введение которого радикально упрощает методы описания широкого круга процессов в системах, состоящих из большого количества частиц, которые вступают в сильное взаимодействие. Квазичастица – особый долговечный многочастичный комплекс, который в отличие от обычных (структурных) частиц, составляющих систему, слабо

взаимодействует со своим окружением. Квазичастица находится в определенном квантовом состоянии, имеет свою волновую функцию, энергию, импульс, спин и т.д., движется как одно целое, подобно обычной частице (отсюда термин «квазичастица»).

Концепция квазичастиц, формирование которой (1941–1952 гг.) связано с именем Л.Д. Ландау, позволила свести сложную динамику системы сильно взаимодействующих частиц к более простой динамике совокупности квазиинdependantных объектов. До появления концепции квазичастиц взаимодействие между структурными частицами системы описывали методом самосогласованного поля. Самосогласованное поле – эффективное силовое поле, создаваемое частицами системы, служит для приближенного описания взаимодействия между частицами путем его замены воздействием на каждую из них так называемого самосогласованного поля. В этом случае описание свойств системы сводится к рассмотрению движения отдельной частицы в самосогласованном поле. Самосогласованное поле описывает лишь часть взаимодействия между частицами, обусловленную воздействием на каждую из них некоторой совокупности частиц с определенным средним распределением. За рамками метода самосогласованного поля остается корреляционная (флуктуационная) часть взаимодействия, связанная с отклонением мгновенного распределения частиц от среднего. Переход к квазичастицам дает возможность учесть корреляционную часть взаимодействия. Практическая проблема сводится к рассмотрению газоподобной системы квазичастиц, что позволяет описывать многие равновесные и неравновесные свойства систем с сильным взаимодействием, используя относительно простые методы статистической термодинамики и кинетики газов.

Сказанное относится, в частности, к определению характеристик системы, которые описывают ее отклик на внешние воздействия, ведущие к возбуждению системы: нагревание, приложении разности потенциалов или механической нагрузки и т.д. Переход системы из основного в близкое по энергии возбужденное состояние можно свести к рождению внутри системы некоторого числа квантов возбуждения – квазичастиц (отсюда второе название квазичастицы – «элементарное возбуждение»). Возбужденное состояние, возникающее (например, в результате поглощения фотона) в совокупности частиц, не остается локализованным и распространяется в конденсированной среде в виде волны. В ее формировании участвуют все частицы системы. Такие волны называются элементарными возбуждениями.

В силу корпускулярно-волнового дуализма элементарное возбуждение можно описывать как квазичастицу, обладающую квазиимпульсом $p = \hbar k$ и энергией $E = \hbar \omega(k)$, где ω – частота, k – волновой вектор (квазиимпульс – дискретная векторная величина, характеризующая состояние квазичастицы в периодическом поле кристаллической решетки). В зависимости от

состава частиц в системе и природы их взаимодействия рассматривают квазичастицы разных типов.

Описание конденсированной среды с помощью понятия «квазичастица» основано на том, что при низких температурах энергию возбуждения системы можно считать суммой энергий отдельных квазичастиц, т.е. рассматривать возбужденную систему как идеальный газ квазичастиц. Энергия E системы может быть представлена в виде суммы:

$$E = E_0 + \sum_i n_i E_i,$$

где E_0 – энергия основного состояния (при $T = 0$ К); E_i – энергия квазичастицы i -го типа в энергетическом состоянии i ; n_i – число квазичастиц i -го типа в состоянии i .

Для описания квазичастиц используют понятия, характеризующие обычные частицы: скорость $v = \frac{dE(\mathbf{p})}{d\mathbf{p}}$, эффективную массу $m = \frac{d^2 E(\mathbf{p})}{d\mathbf{p}^2}$ (\mathbf{p} – импульс), длину свободного пробега, среднее время между столкновениями и т.п. Как и обычные частицы, квазичастицы могут обладать спином, поэтому различают квазичастицы – бозоны (с нулевым или четным числом спинов) и квазичастицы – фермионы (с полуцелым спином). Совокупность квазичастиц, энергия которых значительно превосходит kT , ведет себя как классический газ и подчиняется статистике Больцмана (статистический метод, описывающий свойства классического идеального газа).

Важной характеристикой квазичастиц является закон дисперсии – зависимость энергии E от ее квазиимпульса $E = E(\mathbf{p})$. Периодическое строение кристаллов приводит к тому, что $E(\mathbf{p})$ – периодическая функция:

$$E(\mathbf{p}) = E(\mathbf{p} + 2\pi\mathbf{b}),$$

где \mathbf{b} – произвольный вектор обратной решетки (см. 3.1.4). Закон дисперсии позволяет определить скорость квазичастицы, ее эффективную массу и закономерности движения во внешних силовых полях. Знание закона дисперсии достаточно для вычисления термодинамических характеристик твердого тела как «газа» квазичастиц.

Основной особенностью идеального газа квазичастиц (в отличие от газа обычных частиц) является нестабильность числа квазичастиц: они могут образовываться и исчезать, т.е. имеют конечное время жизни. При повышении температуры число квазичастиц растет. Траектория свойств конденсированной среды как свойств идеального газа квазичастиц плодотворна до тех пор, пока их число мало и взаимодействие можно учитывать как возмущение, что возможно при сравнительно низких температурах.

Квантовая теория кристаллов к настоящему времени достаточно развита. Для описания возбужденных состояний некристаллических тел ввести наглядные понятия, аналогичные квазичастицам, пока не удастся.

3.3.2. Типы квазичастиц

В конденсированных средах возможны разные типы возбуждений и, следовательно, квазичастиц.

Колебания атомов (или ионов) около положений равновесия распространяются по кристаллу в виде волн. Соответствующие колебания называются *фононами*. Колебательная энергия кристалла приблизительно равна сумме энергий фононов. Число фононов тем больше, чем выше температура. Среднее число \bar{n} фононов данного типа с энергией E определяется формулой Планка:

$$\bar{n}(E) = 1 / (e^{E/kT} - 1).$$

Эта формула совпадает с энергетическим распределением частиц газа, подчиняющихся статистике Бозе-Эйнштейна. Следовательно, фононы являются бозонами, а число фононов в кристалле зависит от температуры. Фононы служат «тепловым резервуаром» твердого тела: теплоемкость кристалла практически совпадает с теплоемкостью газа фононов, а теплопроводность кристалла можно описать как теплопроводность газа фононов.

Колебания (или элементарные возбуждения) системы магнитных моментов атомов в магнитоупорядоченных средах представляют собой *спиновые волны* (волны нарушений спинового порядка). Соответствующие им квазичастицы называются *магнонами* (они также являются бозонами). Магноны проявляют себя в тепловых, высокочастотных и других свойствах вещества. При $T = 0$ К в среде нет магнонов. С ростом температуры число магнонов растет, что приводит к уменьшению магнитного порядка.

В полупроводниках квазичастицами являются *экситоны* и *дырки* – квантовые состояния, не занятые электронами в энергетической зоне твердого тела. Взаимодействуя друг с другом и с другими квазичастицами, экситоны и дырки могут образовывать более сложные квазичастицы – *экситоны, поляроны, флукуоны*.

Экситон – квазичастица, соответствующая электронному возбуждению в кристалле диэлектрика или полупроводника, мигрирующему по кристаллу, но не связанному с переносом электрического заряда и массой. Представление об экситонах введено в 1931 г. Я.Н. Френкелем. В молекулярных кристаллах экситон – возбуждение электронной системы отдельной молекулы. Благодаря межмолекулярному взаимодействию оно распространяется по кристаллу в виде волны (экситон Френкеля). *Экситон Ванье-Моттса* (G. Wannier – американский физик, N. Mott – английский

физик) представляет собой водородоподобное связанное состояние электрона проводимости и дырки в полупроводнике. Такие связанные состояния (экситон большого радиуса) могут находиться в разных узлах кристаллической решетки. Экситон Френкеля можно представить как предельный случай экситона Ванье–Мотта, когда связанные электрон и дырка «скачут» на одном и том же узле (экситон малого радиуса). Энергия связи E и эффективные радиусы a экситона Ванье–Мотта можно оценить по формулам Бора для атома водорода. Учитывая, что эффективные массы электрона m_e и дырки m_h отличаются от массы свободного электрона m_0 и что кулоновское взаимодействие электрона и дырки в кристалле ослаблено в ϵ^2 раз (ϵ – диэлектрическая проницаемость среды), эти формулы можно представить в виде

$$E = \frac{m_0^2}{2\epsilon^2 \hbar^2} = \frac{m}{m_e m_h} \cdot 13,6 \text{ эВ}, \quad a = \frac{\epsilon \hbar^2}{m e^2} = \frac{\epsilon m_0}{m} \cdot 0,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}. \quad (3.13)$$

Здесь e – заряд электрона; $m = m_e m_h / (m_e + m_h)$ – эффективная масса экситона.

Формулы (3.13) следует рассматривать как оценочные, поскольку они не учитывают такие факторы, как влияние зонной структуры кристалла (см. 5.4), взаимодействие электронов и дырок с фононами и др. Для полупроводников типа Ge и Si типичны значения $m = 0,1 m_0$, $\epsilon \sim 10$, что приводит к значениям $E \sim 10^2$ эВ, $a \sim 10^8$ м. Следовательно, энергия связи экситона ($\sim 10^2 - 1$ эВ) значительно меньше, чем энергия связи электрона с протоном в атоме водорода, а радиусы экситонов во много раз больше межатомных расстояний в кристалле. Время жизни экситона невелико: электрон и дырка рекомбинируют с излучением фотона обычно за время $\tau \sim 10^{-9} - 10^{-7}$ с. Кроме того, экситон может погибнуть безызлучательно, например, при захвате дефектами решетки.

Поларон – электрон проводимости, взаимодействующий с фононами, движется в кристалле внутри потенциальной ямы, возникающей вследствие поляризации и деформации кристаллической решетки им самим. Поларон – составная квазичастица (электрон + связанные с ним фононы), которая перемещается по кристаллу как одно целое и может быть носителем заряда в кристалле. Эффективная масса поларона значительно больше, чем электрона. В магнитоупорядоченных кристаллах полароны возникают вследствие взаимодействия носителей заряда с магнонами. Например, в антиферромагнитных кристаллах (см. 10.3.4) вокруг электрона может возникнуть область ферромагнитного упорядочения.

Флуицион – составная квазичастица, образуемая в среде электроном, локализованным в потенциальной яме, возникшей в результате флуктуации какого-либо параметра среды. Например, в гетерофазной системе может возникнуть возбуждение, связанное с образованием вокруг электрона

флуктуации концентраций частиц системы, которая создает для электрона потенциальную яму. В результате попадания в нее электрона флуктуация становится устойчивой и может перемещаться вместе с электроном. При определенных значениях параметров системы область локализации электрона (радиус флукутона) захватывает большое число атомов, так что флукутон в принципе может быть макроскопической квазичастицей. Если гетерофазная среда – смесь разных фазовых состояний одного и того же вещества, то флукутон называется *фазоном*. Флукутон является обобщением понятия поларона.

Некоторые специфические виды квазичастиц существуют в квантовых кристаллах. *Квантовые кристаллы* – это кристаллы, в которых амплитуда нулевых колебаний частиц, образующих кристаллическую решетку (нулевые колебания – квантовомеханические колебания частиц при $T = 0$ К), сравнима с межатомным расстоянием. Из известных на Земле веществ только изотопы гелия ${}^3\text{He}$ и ${}^4\text{He}$ при давлениях выше 30 кПа образуют квантовые кристаллы. Квантовые эффекты наблюдаются также у кристаллов Ne и в меньшей степени у кристаллов других инертных газов. В недрах нейтронных звезд, возможно, существуют квантовые кристаллы, состоящие из нейтронов. В квантовых кристаллах дефекты не локализованы, а в виде своеобразных квазичастиц (вакансион, дефектонов, примеснон) распространяются по кристаллу.

Вакансион, дефектонов и примеснон – квазичастицы, описывающие свойства вакансии, точечного дефекта и примесного атома в квантовых кристаллах. Большая величина амплитуды нулевых колебаний атомов в квантовых кристаллах приводит к тому, что любые точечные дефекты (в том числе вакансии, примесные атомы и т.д.) при низких температурах делокализованы и превращаются в квазичастицы, свободно перемещающиеся в кристалле. Состояние этих частиц характеризуют квантумомомомом и законом дисперсии, т.е. энергетически спектром $E(\mathbf{p})$, имеющим зонную структуру (см. 5.4). Диффузия квазичастиц в квантовых кристаллах обусловлена туннельными переходами (туннельный эффект, или туннелирование, – квантовый эффект, заключающийся в преодолении микрочастицей потенциального барьера в случае, когда ее полная энергия меньше высоты барьера). Вероятность туннельных переходов при низких температурах значительно больше, чем переходов, обусловленных классическим термостимулированным механизмом.

На рис. 3.29 приведена обобщенная температурная зависимость коэффициента диффузии D примеснон. В области I (высокие температуры) движение примеснон происхо-



Рис. 3.29. Зависимость коэффициента диффузии примеснон от температуры. I, II, III – зоны характерных температур

дет по термоактивационному механизму, когда примесный атом переходит в соседний узел кристаллической решетки, преодолевая энергетический барьер. Значение коэффициента диффузии экспоненциально падает с понижением температуры, а показатель экспоненты задается высотой барьера (см. также 7.2.2). В области *II* движение примесонов является зониным, а длина его свободного пробега в кристалле ограничена столкновениями с фононами, число которых убывает при повышении *T*. Это приводит к росту коэффициента диффузии при охлаждении кристалла, что совершенно не свойственно диффузии дефектов в обычных твердых телах. При низких температурах (область *III*) число фононов в кристалле мало и пробег примесонов определяется их столкновениями между собой или с другими дефектами кристалла. Коэффициент диффузии примесонов не зависит от температуры и определяется только их концентрацией. Все три области обнаружены экспериментально при изучении методом ЯМР (см. 13.3.1) диффузии примесных атомов ^3He в кристалле ^4He .

Ширина энергетической зоны примесонов крайне мала ($\sim 10^7 - 10^8$ эВ), а для вакансионов $\sim 10^4$ эВ. Это во много раз меньше, чем для других квазичастиц в твердых телах, например для электронов проводимости и фотонов.

Концепция квазичастиц получила широкое распространение в физике твердого тела. Она помогает описать многие свойства твердых тел, используя представления кинетической теории газов. Так, решеточная теплопроводность кристаллов из металлов – это теплопроводность газа фононов, длина свободного пробега которых ограничена фонон-фононным взаимодействием, а также дефектами кристаллической решетки при низких температурах (см. 7.4). Поглощение звука в кристаллических диэлектриках – результат взаимодействия звуковой волны с тепловыми фононами, спиновыми волнами и др. (см. 11.6.1). Экситоны Ванье-Мотта играют существенную роль в механизмах фотопроводимости полупроводников (см. 11.2.2). Представления об экситонах используются при изучении люминесценции в полупроводниках (см. 11.2.5). Представления о квазичастицах в квантовых кристаллах позволили объяснить свойства изотопов ^3He и ^4He при низких температурах.

3.3.3. Взаимодействие и движение частиц в твердом теле

Можно сформулировать несколько характерных признаков твердых тел как физических объектов, состоящих из макроскопического числа частиц.

1. Атомы, молекулы и ионы являются структурными единицами твердого тела. Это означает, что зерна взаимодействия между ними мала по сравнению с энергией, которую надо затратить на разрушение самой структурной частицы. В то же время энергия взаимодействия между частицами больше энергии их теплового движения, т.е. твердое тело – система сильно взаимодействующих частиц.

2. В кристаллах при определенных условиях могут проявляться свойства газов, жидкостей и плазмы. Например, металл можно рассматривать как ионный каркас, погруженный в электронный газ. Под воздействием электромагнитного поля высокой частоты электронный газ металлов и полупроводников ведет себя как плазма – частично или полностью ионизированный газ, в котором плотности положительных и отрицательных зарядов практически одинаковы.

3. Согласно законам классической физики, средняя энергия теплового движения частиц пропорциональна kT . При высоких температурах тепловая энергия твердого тела $E = 3NkT$, где N – число частиц. Уменьшение энергии твердого тела с понижением температуры T идет быстрее, чем предусматривает классическая физика. Это связано с тем, что дискретный (квантовый) характер энергетического спектра твердого тела (см. гл. 5) приводит к «вымораживанию» движений частиц при $T \rightarrow 0$ К. Чем больше разность между уровнями энергии, тем при более высокой температуре «вымораживается», т.е. прекращается, соответствующее движение. Именно в связи с этим при разных температурах в твердом теле превалируют различные виды движения частиц.

4. Движения атомных частиц в твердом теле можно разделить на три типа: диффузию, квантовую диффузию и коллективное движение.

Диффузия собственных или чужеродных (примесных) атомов – неравновесный процесс, вызываемый тепловым движением частиц и приводящий к равновесному распределению их концентрации в твердом теле. В процессе теплового колебания кинетическая энергия частицы может преодолеть глубину потенциальной ямы, в которой она находится. Такая частица способна «оторваться» от своего положения равновесия. Вероятность n этого процесса при комнатной температуре крайне мала и возрастает с температурой:

$$n = v_0 \exp(-E/kT),$$

где $v_0 = 10^{12} - 10^{13} \text{ с}^{-1}$ – частота колебаний атома в потенциальной яме; $E = kT_m$ – энергия связи, рассчитанная на одну частьцу. Коэффициент диффузии пропорционален n : Он резко возрастает вблизи температуры плавления и зависит от состояния кристаллической решетки. Так, пластическая деформация обычно «разрыхляет» кристалл, снижает энергию связи и потенциальные барьеры, разделяющие равновесные положения, и поэтому увеличивает вероятность «перескоков» атомов и соответственно – коэффициент диффузии (см. также 7.2.2).

Квантовая диффузия происходит в квантовых кристаллах, где возможно «туннельное» прескашивание атомов из одного положения равновесия в другое. Этот процесс приводит к тому, что коэффициент диффузии атомов отличен от нуля при $T = 0$ К. Квантовая диффузия характерна для легких примесных частиц (например, атомов водорода) в металлах, а так-

же для точечных дефектов в твердом He (вакансий, изотопических примесей и т.п.). Возможность туннелирования преобразует примесные атомы и вакансии в своеобразные квазичастицы (примесоны, вакансоны), которые определяют свойства квантовых кристаллов.

Коллективное движение представляет собой движение атомных частиц в твердом теле, обусловленное колебаниями кристаллической решетки (см. 3.1.6). Простейший вид коллективного движения – это волна с определенным волновым вектором и соответствующей ему частотой. Средняя энергия колебаний при высоких температурах пропорциональна kT , а при низких – kT^3 . Другой пример коллективного движения – электронное возбуждение атома, например, при поглощении электромагнитного кванта. Оно не локализуется на определенном узле кристаллической решетки, а перемещается от узла к узлу (экситон Френзеля). Энергия такого возбуждения – порядка энергии возбуждения отдельного атома.

Коллективные движения атомного масштаба имеют дискретную структуру. Например, энергия колебаний атомов с частотой ω может быть равна $\hbar\omega$, $2\hbar\omega$, $3\hbar\omega$ и т.д. Это позволяет каждому движению сопоставить квазичастицу – фонон. Нарушение магнитного порядка в виде так называемых спиновых волн, распространяющихся по кристаллу, проходит в ферромагнетиках вплоть до $T = 0$ К. Соответствующая этому возмущению квазичастица является магноном.

Квантовая природа колебаний кристаллической решетки проявляется в *нулевых колебаниях* атомов при $T = 0$ К. Амплитуда нулевых колебаний значительно меньше межатомного расстояния, но в кристаллах, состоящих из легких атомов, она существенно возрастает. Так, в кристалле He (квантовый кристалл) нулевые колебания столь интенсивны, что кристаллическое состояние может существовать при $T = 0$ К лишь под давлением больше 30 кПа. При меньших давлениях он «плавится», превращаясь в квантовую жидкость (см. 2.3.3).

5. Для описания свойств твердых тел используют представления о *маломыслых* квазичастиц. Например, тепловое движение атомов кристаллической решетки описывают с помощью газа фононов, электропроводность – с помощью газа электронов проводимости и дырок. Электрическое сопротивление металлов и полупроводников обусловлено рассеянием электронов проводимости и дырок на фононах и дефектах решетки. Все квазичастицы (прежде всего фононы) переносят теплоту. Согласно кинетической теории газов, вклад каждого из газов квазичастиц в теплопроводность можно записать в виде

$$\kappa = \beta C v l,$$

где β – численный множитель; C , v и l – теплоемкость, средняя тепловая скорость и длина свободного пробега квазичастиц (l называют еще мерой рассеяния квазичастиц). Магноны проявляют себя в магнитных и тепло-

ных свойствах магнетиков. Температурная зависимость свойств магнетиков при $T < T_C$ (T_C – точка Кюри) – результат «вымерзания» спиновых волн с понижением температуры (см. 10.2).

В зависимости от величины энергии взаимодействия $U_{\text{ин}}$ атомных частиц в твердом теле движение частиц по всем степеням свободы можно разделить на две группы. Если $U_{\text{ин}} \ll kT$, атомные частицы обладают степенями свободы, характерными для совокупности частиц газа. Если $U_{\text{ин}} \gg kT$, то соответствующие степени свободы упорядочиваются, а движение частиц может быть описано системой слабо взаимодействующих квазичастиц. Таким образом, в обоих предельных случаях справедливо «газовое приближение». Яркий пример – магнитные моменты атомов: при $T \gg T_C$ для их описания удобно представление «газа магнитных стрелок», закрепленных в узлах кристаллической решетки, при $T \ll T_C$ – газа магнонов. Вблизи фазового перехода второго рода «газовое приближение» неприменимо. В этом случае твердое тело ведет себя как система сильно взаимодействующих частиц или квазичастиц: движение атомных частиц твердого тела коррелировано, вероятности коллективных и индивидуальных движений одинаково велики. Это проявляется в росте флуктуаций и в аномальном теплосемкости, магнитных и других свойств твердого тела.

В результате разнообразия движений, присущих частицам твердого тела, температурные зависимости большинства характеристик твердого тела дополнительно осложнены фазовыми переходами, которые сопровождаются резкими изменениями многих параметров.

* * *

Отличительное свойство твердых тел – стабильность формы и объема независимо от близости, а в случае кристаллического состояния – дальнего порядка. Результатом квантового подхода к описанию свойств кристаллов стала концепция квазичастиц, позволившая ввести понятие «газа» квазичастиц и использовать в физике твердого тела предельная элементарная теория газов. Прикладные аспекты физики твердого тела наиболее востребованы в технике и составляют основу методологии создания конструктивных материалов, главным свойством которых является прочность. Прочность твердых тел определяется дефектностью их структуры и прежде всего – поверхностью, изучению которой в XXI в. придается особое значение. Свойства поверхности твердых тел играют определяющую роль в таких явлениях, как катализ, коррозия, рост кристаллов и др. Возможность изменения твердых тел и особые свойства поверхности частично определяют современные тенденции миниатюризации электронных приборов и внимания к наноматериалам и нанотехнологиям.

Глава 4

ПОЛИМЕРЫ

Полимеры, или высокомолекулярные соединения, – вещества, состоящие из макромолекул, т.е. молекулярных цепей, образованных большим количеством атомов, которые соединены химическими связями. Термин «макромолекула» ввел в 1922 г. немецкий химик Г. Штаудингер (H. Staudinger), экспериментально обнаруживший цепное строение молекул полимеров. Еще раньше (1833 г.) шведский химик Й. Берцелиус (J. Berzelius) использовал понятие «полимерия», смысл которого однако не совсем соответствует современным представлениям о полимерах.

Полимеры были известны в первой половине XIX в., однако их считали межэлементными продуктами «осмоления» до тех пор, пока американский химик Л. Бакеeland (L. Baekeland) не получил впервые твердый полимер, названный бакелитом. Первую отечественную пластмассу – карболит – синтезировал Г.С. Певров. В 1920-х годах усилиями химиков – француза Г. Буварда (G. Bouchardat), англичанина У. Тилдена (W. Tilden), россиянки И.Л. Кондакова и С.В. Лебедева – была разработана технология синтеза каучука. В 1930-х годах установлены механизмы полимеризации – свободнорадикальный (Г. Штаудингер) и ионный (Ф. Уайтмар, F. Whitmar – американский химик), сформулировано понятие передачи цепи (С.С. Медvedev – российский физикохимик). Американцы У. Кароверс (W. Carothers) и Дж. Ньюланд (J. Newland) синтезировали (1931 г.) хлорированный каучук и разработали (1937 г.) метод получения полиамидов. В этом же году советский химик К.А. Андрианов впервые получил полиурганосиликаты. Представления о релаксационной природе полимеров развил А.П. Александров – впоследствии президент АН СССР. Одновременно В.А. Карпин, основатель советской научной школы по физикохимии полимеров, обнаружил, что полимеры образуют истинные растворы, и сформулировал представления о физическом состоянии аморфных полимеров.

Признание идей Г. Штаудингера привело к тому, что с 1940-х годов полимеры стали рассматривать как особый тип конденсированного состояния вещества, а сам он был удостоен Нобелевской премии. Значительный вклад в установление механизмов поликонденсации, теорию растворов полимеров и в статистическую механику макромолекул внес (1940–1960-е годы) американский физикохимик, лауреат Нобелевской премии П. Флори (P. Flory). Основателем советской научной школы по статистической физике макромолекул (1950-е годы) стал М.В. Волкманштейн. В 1970–1980-е годы существенный вклад в установление механизмов ад-

дела полимеров к твердым телам внес американский физикотехник К. Миттал (K. Mittal), *реактарии к полимерам* – советский физик Г.М. Барменко, *прекия и мезокикия полимеров* – основатель отечественной школы прикладной полимерии В.А. Бельий.

4.1. Классификация

Атом или группу атомов, входящих в состав макромолекулы, называюи *составным звеном*. Наименьшее составное звено, повторением которого образована макромолекула, – *составное повторяющееся звено*. Если оно представляет собой молекулу мономера, его называют *мономерным звеном*. Основная характеристика макромолекулы – число мономерных звеньев N , или *степень полимеризации*. Молекулярная масса и контурная длина макромолекулы прямо пропорциональны N . У синтетических полимеров обычно $N = 10^2 - 10^5$. Наибольшую степень полимеризации имеют биополимеры (ДНК), у них $N \geq 10^6$.

Большая длина макромолекулы обуславливает особые физические свойства полимеров:

- мономерные звенья, связанные в макромолекулу, теряют свободу независимого трансляционного движения, благодаря чему полимеры приобретают аномально высокую чувствительность к механическим и другим внешним воздействиям;

- последовательность звеньев в макромолекуле фиксируется при синтезе, и нарушение этой последовательности вследствие движения макромолекул (взаимопересечение цепей) невозможно (так называемый *молекулярский запер*);

- *высокостатистическое состояние*, в котором полимеры обладают способностью к большим обратимым деформациям (порядка 100–1000%), дает возможность формировать анизотропные волокна и пленки;

- наряду с обычными диэлектрическими полимерами существуют полимерные органические проводники, полупроводники, сверхпроводники и ферромагнетики, что обусловлено специфичной структурой и взаимодействиями электронных оболочек в макромолекулах.

Полимеры классифицируют по нескольким признакам, важнейшими из которых являются следующие.

По происхождению различают *природные*, или *биополимеры* (например, белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды), и *синтетические* (например, полиэтилен, полиамиды, эпоксидные смолы), получаемые методами полимеризации и поликонденсации.

По расположению составных звеньев в макромолекуле различают следующие полимеры:

- *линейные*, макромолекулы которых представляют собой одиночные линейные цепи;

разветвленные, состоящие из линейных макромолекул с ответвлениями, например, в виде гребенок, звезд, случайно разветвленных цепей (рис. 4.1);

сеччатые – полимеры со сложной топологической структурой, макромолекулы которых образуют единую пространственную сетку (рис. 4.1, *д*), в предельном случае весь объем полимера представляет собой одну огромную молекулу.

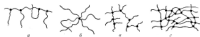


Рис. 4.1. Типы разветвленных макромолекул: *а* – гребенкообразная; *б* – звездообразная; *в* – случайно разветвленная; *д* – сеччатая

В зависимости от чередования звеньев в макромолекулах различают *стереорегулярные* полимеры, которые состоят из одинаковых или разных, но чередующихся в цепи звеньев. В макромолекулах *стереоблоксополимером* некоторые звенья образуют длинные непрерывные последовательности. *Нестереорегулярные*, или *аморфные*, полимеры состоят из макромолекул, в которых разные звенья чередуются в цепи произвольно.

Если повторяющимся звеном макромолекулы является мономер, полимеры подразделяют на *гомо-* и *сополимеры*. *Гомополимер* образуется из одного мономера (например, полиэтилен, политетрафторэтилен). *Сополимер* состоит по крайней мере из двух разных мономеров (например, бутадиен-стирольный каучук). Гомополимеры на основе одного мономера, отличающиеся длиной макромолекул, называют *полимердисперсиями*.

По признаку чередования мономерных звеньев в макромолекуле сополимеры делят на *регулярные* и *нерегулярные*. *Регулярные* сополимеры состоят из цепей, в которых мономеры чередуются с определенной периодичностью, например АВАВАВ... где А и В – разные мономеры. Для *нерегулярных* сополимеров характерно случайное (статистическое) распределение мономеров. Макромолекулы *блоксополимеров* состоят из достаточно длинных последовательностей (блоков) разных мономеров. В *регулярных* блоксополимерах длины блоков и их чередование подчинены определенной периодичности. Сополимеры, состоящие из макромолекул, к внутренним (неконцевым) мономерным звеньям которых присоединены цепи другого состава или строения, называют *привитыми*.

В зависимости от структуры основной цепи макромолекулы различают два больших класса полимеров. *Гомоцепные* полимеры состоят из макромолекул, основная цепь которых построена из одинаковых атомов. В основной цепи *гетероцепных* полимеров содержатся атомы разных элементов

тов, чаще всего С, N, Si, P. Из гомоцепных полимеров наиболее распространены карбоцепные, главные цепи которых образуются только атомами углерода. Полимеры, в состав макромолекул которых наряду с углеводородными группами входят атомы небогатых (необязательных для роста живых тканей) элементов, называют элементарными. Координационные полимеры содержат атомы металлов (Zn, Mg, Ca), и потому в их основной цепи обычные ковалентные связи сочетаются с координационными. Отдельную группу составляют неорганические полимеры, макромолекулы которых построены из неорганических главных цепей и не содержат органических боковых групп. Сетчатые неорганические полимеры входят в состав большинства минералов земной коры.

По топологическому признаку выделяют полимеры, состоящие из кольцевых макромолекул. Последние сформировались в момент синтеза и не могут пересекать (т.е. проходить сквозь) друг друга (рис. 4.2). Систему кольцевых макромолекул, сцепленных топологически, но несоединенных химически, называют *каймалом*.

Рис. 4.2. Топологические типы кольцевых макромолекул: а – трилистный узел; б – несвязанный узел; в – переплетенное замкнутые



По признаку диссоциации в жидкости выделяют группу полимеров, звенья которых несут электрические заряды. *Полиэлектролитные* полимеры состоят из макромолекул, которые распадаются на звенья, несущие заряды одного знака. Электронейтральность системы обеспечивается противоионами, находящимися в диссоциирующей жидкости. *Полиамфотерные* полимеры состоят из макромолекул, которые содержат звенья с зарядами обоих знаков.

Полимеры образуют класс конструктивных материалов современной техники, обладающих множеством дополнительных функциональных свойств (химическая стойкость, антифрикционность, высокие диэлектрические характеристики и др.).

По технологическому признаку полимеры подразделяют на реактопласты и термопласты. *Реактопласты* – полимеры, переработка которых в изделия сопровождается химическими реакциями образования макромолекулярных сеток, вследствие чего полимер необратимо утрачивает способность переходить в вязкотекучее состояние. *Термопласты* после переработки в изделия сохраняют способность к многократным переделкам.

По химическому составу макромолекул полимеры классифицированы советскими химиками А.А. Берлинским и В.В. Коршаковым.

Схема этой классификации приведена на рис. 4.3. В пояснение к ней использованы ранее упомянутые термины.

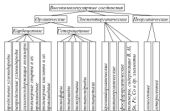


Рис. 4.3. Классификация высокомолекулярных соединений

К *органическим полимерам* относят соединения, молекулы которых содержат атомы углерода, азота, кислорода, серы и галогенов, входящих в состав главной цепи и боковых групп. В *элементарнохимическом полимере* главная молекулярная цепь состоит из атомов углерода и других элементов (за исключением азота, кислорода и серы), а боковые группы включают атомы углерода и другие атомы (за исключением азота, серы, кислорода и галогенов), непосредственно соединенные с атомами цепи. *Неорганические полимеры*, как отмечено ранее, – это соединения, которые не содержат атомов углерода в составе макромолекул.

Органические полимеры подразделяют на *карбоцепные* и *гетероцепные*. Главная цепь карбоцепных полимеров состоит только из атомов углерода. В состав цепи макромолекул гетероцепных полимеров входят атомы O, N, S.

Названия карбо- и гетероцепных полимеров образованы из названий химических классов мономеров, входящих в состав макромолекул. Например, в класс карбоцепных полимеров входят вещества, макромолекулы которых образованы: а) углеводородными мономерами (предельными или непредельными) – полиэтилен, полипропилен, полинорбутен, полибутадиев и др.; б) галогеносодержащими мономерами – поливинилхлорид, полихлоропилен и др.; в) мономерами, производными от спиртов и эфиров, – поливинилалкоголь, полиметилметакрилат и др. Совокупность гетероцепных полимеров образуют полиэферы, полиамиды, полиакрилаты, полисульфиды и др. Номенклатура карбо- и гетероцепных полимеров представлена в табл. 4.1.

Таблица 4.1. Структурные формулы некоторых органических полимеров

Вид	Название	Структурная формула
Карбоновые	Полиэтилен	$-(CH_2-CH_2)-$
	Полипропилен	$-(CH_2-CH_2-CH_2)-$ CH_3
	Полиизобутилен	$-(CH_2-C-CH_2)-$ CH_3
	Полибутадии	$-(CH_2-CH=CH-CH_2)-$
	Поливинилхлорид	$-(CH_2-CHCl)-$
	Поливинилацетат	$-(CH_2-CH-CH_3)-$ $COOCH_3$
	Полиметилметакрилат	$-(CH_2-C-CH_3)-$ $COOCH_3$
Гетероатомные	Полиформальдегид	$-(CH_2-O)-$
	Полиамид	$-NH-CO-(CH_2)-$
	Полиэлектрорефталат (дискон)	$-C(=O)-O-C(=O)-(CH_2)-$ O O

Из элементноорганических полимеров наибольшее практическое значение имеют те, макромолекулы которых состоят из атомов кремния и углерода. Титаноорганические полимеры содержат в составе углеродных макромолекул атомы титана, а фосфорорганические – атомы фосфора. Совокупность других элементноорганических полимеров образуют борорганические полимеры, полимеры, содержащие Al и Sn, а также координационные полимеры, в макромолекулах которых находится Fe, Co, Ni, Cu, Mn и Zn.

Неорганические полимеры состоят из атомов или групп атомов, соединенных между собой непрерывной системой ковалентных, полярных или координационных связей, образующих трехмерную пространственную (например, алмаз), двумерную слоистую (нитрид бора) или одномерную цепную (пластическая сера) структуру. Их подразделяют на две группы. В первой из них макромолекулы состоят из гомоатомных (т. е. образованных одинаковыми атомами) цепей. Во второй макромолекулы имеют гетероатомную структуру, т. е. представляют собой комбинацию разных атомов. Среди гомоатомных полимеров наибольшее практическое применение получили углерод, кремний, германий, бор, селен. Более рас-

пространстве в технике материалы на основе гетероатомных неорганических полимеров (стекла, оптоволокна, керамика и др.).

4.4. Статистическая физика макромолекул

Статистическая физика – раздел теоретической физики, предметом которого является описание свойств веществ как систем, состоящих из очень большого количества взаимодействующих между собой частиц (молекул, атомов, электронов и т.п.). Кажется бы, что если в какой-то момент времени заданы координаты и скорости всех частиц вещества, а также известны закономерности их взаимодействия, то с помощью уравнений механики можно найти и координаты, и скорости в любой последующий момент времени, т.е. полностью определить состояние вещества. К сожалению, это в принципе невозможно, так как количество частиц в веществе очень велико, а их начальные координаты и скорости неизвестны. Однако именно большое число частиц обуславливает новые – статистические – закономерности свойств веществ. Они состоят в следующем.

Параметры, характеризующие частицы вещества, испытывают с течением времени беспорядочные малые колебания – флуктуации – относительно некоторых средних значений. Задача статистической физики состоит в вычислении именно этих средних, а не точных значений параметров в данный момент времени. Средние значения не зависят от начальных условий (от точных значений начальных координат и скоростей частиц). Можно экспериментально зарегистрировать важнейшее проявление статистических закономерностей – переход системы, изолированной от внешних воздействий, с течением времени в некоторое равновесное состояние. Этот процесс называют *релаксацией*, а необходимое для перехода время – *временем релаксации*.

Статистическая физика макромолекул и полимерных сеток – раздел статистической физики, изучающий полимеры (см. также 6.6). Статистическая теория упругости макромолекул и высокоэластичности молекулярных сеток использует модель молекулярной цепи, состоящей из свободно соединяемых сегментов. *Сегментом* – статистический элемент молекулярной цепи, адекватно моделирующей физические свойства макромолекул. Геометрический (статистический) сегмент, или сегмент Куна (назван по имени немецкого физико-химика В. Куна, W. Kuhn), ориентируется в пространстве независимо от соседних сегментов. Его характеризуют числом содержащихся в нем мономерных звеньев. Разработка такой модели базируется на следующих предположениях.

Основное свойство макромолекул, обуславливающее высокоэластичность полимеров, – возможность *взаимного вращения* сегментов вокруг единичных связей, благодаря этому полимерные цепи проявляют гибкость и легко сворачиваются. *Конформация* – геометрические формы, которые принимает макромолекулы вследствие внутреннего вращения. В процессе

тепловое движения макромолекул один конформации переходит в другие. Однако при сближении содержащихся в макромолекуле унитарных боковых групп между ними действуют силы отталкивания. Это обуславливает возникновение потенциальных барьеров, которые затрудняют вращение и увеличивают жесткость цепи. Зависимость потенциальной энергии внутреннего вращения макромолекулы от расстояния между ее боковыми группами имеет несколько минимумов, не одинаковых по глубине. Устойчивые конформации, соответствующие минимумам энергии, называют поворотными изомерами. Теорно поворотной изомерии предложил российский биофизик М.В. Волькенштейн. В соответствии с ней изменение конформации макромолекулы представляет собой переход от одного набора поворотных изомеров к другому.

Различающиеся по форме и свойствам поворотные изомеры называют конформерами. *Стереохимическая номенклатура* – совокупность конформаций, понятие, предназначенное для обозначения пространственного строения химических соединений. Ее принцип состоит в том, что термины, характеризующие пространственное строение молекул, содержат префиксы, добавляемые к названиям цепей. Для описания пространственного строения конформеров с двойной связью в основной цепи макромолекулы употребляют префиксы *цис* и *транс*. Связь $C = C$ исключает свободное вращение боковых групп. В *цис*-изомерах они расположены только по одну сторону от плоскости двойной связи, в *транс*-изомерах – по разные. Макромолекулы с двойными связями, имеющие два типа боковых групп (А, В), можно представить формулами



Стереорегулярные полимеры состоят из линейных макромолекул, содержащих одинаковые по химическому составу звенья, которые имеют одинаковую или разную, но чередующуюся в определенной периодичности пространственную конфигурацию. Конфигурация звена определяется пространственным расположением боковых групп вокруг центров стереоизомерии, например двойных связей. При одинаковой конфигурации звеньев макромолекула может иметь множество конформаций. Если чередование звеньев регулярно, а все боковые группы расположены по одну сторону плоскости, в которой лежит основная цепь макромолекулы, полимер называют *изотактическим*. Если боковые группы правильно чередуются по одну и по другую сторону плоскости, в которой лежит основная цепь макромолекулы, полимер называют *синдиотактическим*. Если боковые группы чередуются по одну и по другую сторону плоскости, в которой лежит основная цепь макромолекулы, полимер называют *гетеротактическим*.

ются по обе стороны этой плоскости – полимер *сидноанактический*. Полимеры с беспорядочным чередованием боковых групп по обе стороны плоскости называются *анакическими*. Стереорегулярность макромолекул считают необходимым условием реализации кристаллического состояния полимера.

Основная задача статистической физики макромолекул – расчет средних величин, характеризующих форму и размеры макромолекулы. Для оценки расстояний между концами линейной макромолекулы в идеальном растворителе используют упомянутую ранее модель свободно сочлененной цепи. Последняя состоит из $n \gg 1$ сегментов длиной l . Гибкоцепные макромолекулы имеют сегменты длиной в несколько мономерных звеньев ($l \sim 1-2$ нм), сегменты жесткоцепных макромолекул гораздо длиннее, например у ДНК $l \sim 100$ нм. Длина жесткоцепной макромолекулы может быть меньше длины сегмента, и тогда макромолекула подобна жесткому стержню.

Расположение гибкоцепной макромолекулы в декартовой системе координат показано на рис. 4.4, схема ориентации сегмента – на рис. 4.5.



Рис. 4.4. Линейная макромолекула, в которой один из концов находится в начале координат



Рис. 4.5. Сегмент макромолекулы в системе сферических координат

Вектор \vec{h} , соответствующий расстоянию между концами макромолекулы, характеризуют тремя проекциями h_x , h_y и h_z на оси координат. Любое направление сегмента l равновероятно и характеризуется двумя углами θ и ϕ . Используя эти величины, находят вероятности ориентации сегментов макромолекулы в направлениях $+\alpha$ и $-\alpha$. График плотности вероятности $p(h_x)$ соответствует нормальному (Гауссову) распределению (рис. 4.6). Плотности вероятности распределения проекций h_x и h_y также подчиняются нормальному закону.

Функция распределения абсолютных значений расстояния h между концами макромолекулы, приведенная на рис. 4.7, имеет вид γ -распределения. Наиболее вероятное h_0 , среднее $\langle h \rangle$ и среднеквадратичное (h^2) значения соответственно равны:

$$h_0 = (2n/3)^{1/2}l, \quad \langle h \rangle = (2n/3\pi)^{1/2}l, \quad \langle h^2 \rangle = nl^2.$$



Рис. 4.6. Зависимость плотности вероятности распределения проекции вектора \vec{r} на ось x



Рис. 4.7. Зависимость вероятности распределения расстояний \vec{r} между концами макромолекулы

Отсюда следует, что относительная дисперсия расстояния между концами макромолекулы, равная $(\langle R^2 \rangle - \langle R \rangle^2) / \langle R \rangle^2$, конечна и не зависит от n .

На макромолекулу, концы которой закреплены (находящуюся в среде с заданной температурой), действует уругая сила, стремящаяся соединить ее концы. Чтобы удерживать концы неподвижными, на них в противоположном направлении должна действовать внешняя сила. Нахождение этой силы методами статистической физики приводит к выражению

$$F = (3kTn/r^2)r = (3kT/r)(r/r_{max}),$$

где $r_{max} = L_{max} = nl$ — длина вытянутой макромолекулы. Таким образом, сила, растягивающая макромолекулу, пропорциональна расстоянию между ее концами, и тем больше, чем больше длина макромолекулы.

Уравнения статистической физики макромолекул применимы для теории высокоэластичности полимерных сеток, в которой рассматриваются равновесные уругие свойства участков полимерных цепей между соседними узлами сетки. Эта теория, развитая в 1940-е годы уже упомянутыми немцами и американским физикохимиком В. Кувом и П. Флором, является теперь классической. В ней используется модель сетки из бестенесных («теневых»), «фантомных» цепей, способных свободно проходить друг сквозь друга. Согласно этой теории, в сильно вытянутых резинах, растянутых в λ раз, возникает возвращающая сила

$$F = AvkT \left(\frac{N^2}{v^2} \right) \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right),$$

где A — площадь поперечного сечения образца; v — число цепей в единице объема; $\langle R^2 \rangle$ — среднееквадратичное расстояние между концами цепей в деформированной сетке; $\langle r_0^2 \rangle$ — среднееквадратичное расстояние между концами тех же цепей в свободном состоянии.

В настоящее время эта теория обогатилась множеством статистических моделей сеток, отличающихся степенью учета взаимодействия и ограничения движения цепей сетки, новыми уравнениями деформации сеток при разных степенях растяжения.

Статистическая физика макромолекул составляет основу теорий расщепов полимеров и получаемых из них материалов – волокон, пленок, лакокрасочных покрытий, клеев и герметиков. Теория полимерных сеток позволяет прогнозировать механические свойства высокоэластичных материалов в интервале температур от -100 до $+200$ °С. Такие материалы служат основой резинотехнических изделий (уплотнители, амортизаторы, консервные ленты и др.), автомобильных и авиационных шин, имеющих низкий модуль упругости и высокую амортизирующую способность. Теория позволяет определить области температур и частотно-временные режимы эксплуатации, при которых деформации изделий близки к равновесным, а механические свойства стабильны.

4.3. Молекулярно-массовое распределение

Молекулярно-массовое распределение (ММР), или полидисперсность полимеров, – количественное соотношение макромолекул разной длины или молекулярной массы в образце полимера. ММР характерно для синтетических полимеров и вызвано статистическими закономерностями реакций образования, деструкции и модифицирования их макромолекул. Молекулы биополимеров имеют, как правило, одинаковую молекулярную массу. ММР оказывает существенное влияние на механические свойства полимеров.

Молекулярно-массовое распределение характеризуют долей макромолекул, молекулярные массы (M) которых лежат в интервале от M до $M+dM$. Числовая и массовая непрерывные дифференциальные функции ММР

$$\rho_n(M) = (1/N_0) \langle dN_M/dM \rangle,$$

$$\rho_m(M) = (1/m_0) \langle dm_M/dM \rangle,$$

где dN_M и $dm_M = M dN_M$ – количество и масса макромолекул в интервале dM ; N_0 – количество макромолекул в образце массой $m_0 = \bar{M}_n N_0$; \bar{M}_n – среднечисловая молекулярная масса полимера.

На рис. 4.8 видно, что макромолекулы разной молекулярной массы вносят различный вклад в числовое и массовое ММР. Низкомолекулярная фракция полимера играет значительную роль в числовом, а высокомолекулярная – в массовом ММР. Для



Рис. 4.8. Вклады числового (1) и массового (2) распределения образцов полимера. 1 и 2 – значения функции плотности, ординативных осей ρ_1 и ρ_2 и осью абсцисс

ирной массовой распределения существует индивидуальное значение средней молекулярной массы – среднечисловая молекулярная масса \bar{M}_n . Графически \bar{M}_n и \bar{M}_w представляют собой абсциссы центров тяжести площадей, ограниченных кривыми ММР и осью абсцисс. Почти всегда $\bar{M}_w > \bar{M}_n$. Теоретически возможно, что все макромолекулы имеют одинаковую молекулярную массу $\bar{M}_w = \bar{M}_n$ – монодисперсное распределение. Величина отношения \bar{M}_w / \bar{M}_n характеризует ширину ММР.

ММР определяют, исследуя растворы полимеров следующими экспериментальными методами.

Метод *скоростной седиментации* (осаждения) основан на том, что макромолекулы, отличающиеся молекулярной массой, осаждаются в центрифужном поле с разными скоростями. Регистрируют зависимость коэффициента седиментации от молекулярной массы макромолекул.

Фракционирование полимеров – разделение образца на фракции с разными \bar{M}_n . Растворимость фракций полимера при данных условиях (температура, растворитель и др.) зависит от их молекулярной массы. В эксперименте регистрируют осаждение растворенных макромолекул, изменяя температуру или состав смеси растворитель-осадитель.

Метод *гель-проникающей хроматографии* состоит в пропускании раствора исследуемого полимера через колонку с набухшим в растворителе сшитым полимером. Скорость движения макромолекул в колонке зависит от их молекулярной массы: чем больше последняя, тем активнее макромолекулы удерживаются в порах сшитого полимера, медленнее перемещаются и позже выходят из колонки.

В результате полимеризации обычно образуются полимеры с ММР, имеющим один максимум (узкомодальное ММР). Если полимеризация происходит по нескольким механизмам, ММР может иметь два и более максимума (би- и мультимодальное ММР).

С увеличением молекулярной массы полимера его прочность экспоненциально возрастает, приближаясь к некоторому постоянному значению. Сильное уширение ММР, как правило, служит признаком ухудшения физико-механических характеристик полимеров. Зависимость вязкости концентрированных растворов (и расплавов) полимеров от скорости сдвига определяется их ММР. Технологические режимы переработки полимеров выбирают с учетом их молекулярно-массового распределения.

4.4. Надмолекулярная структура

Надмолекулярная структура – физическая структура полимеров, сформированная в результате упорядочения взаимного расположения макромолекул. Большая заслуга в развитии представлений о надмолекулярной структуре как особенности, присущей только полимерам, принадлежит школе

российского академика В.А. Каргина. Многообразие надмолекулярных структур обуславливает существование одинаковых по химическому строению полимерных фаз, отличающихся физическими свойствами.

В физике полимеров сложилась следующая номенклатура терминов для обозначения надмолекулярных структур.

Простейшие надмолекулярные структуры, существующие в растворах и расплавах полимеров – глобулы и пачки. *Глобулы* – шаровидная частица, состоящая из агрегата макромолекул, скрученных совместно, или составленная из скрученных макромолекул, последовательно присоединенных друг к другу. *Пачки* – надмолекулярные образования, состоящие из нескольких десятков плотно и преимущественно параллельно уложенных макромолекул. В процессе дальнейшего упорядочения из пачек возникают фибриллы – игольчатые структуры диаметром порядка 1–10 нм и в длиной 100 нм и более. Они состоят из микрофибрилл, соединенных поперечными цепями (рис. 4.9). Образование более сложных надмолекулярных структур происходит в результате вращения звеньев макромолекулы вокруг химических связей. «Складывание» макромолекулы с регулярным шагом обуславливает образование «гармошек», являющееся элементарным актом формирования структур с трехмерным дальним порядком. Кристаллизмы (лензы, ламели) образуются в результате регулярного складывания пачек. Упаковка полимерных цепей в кристаллитах происходит с максимальным заполнением пространства так, что расстояния между атомами различных цепей минимальны. Ленты возникают при затвердевании расплава гибкоцепных полимеров в отсутствие внешних давления или растяжения. Из разбавленных растворов образуются ламеллы – единичные правильно ограниченные пластины. Ленты и ламеллы – наименьшие надмолекулярные образования, дающие характерный для кристаллической структуры рентгенографический отклик. В пересыщенном расплаве или в пересыщенном растворе полимера происходит зарождение новой фазы – образуются центры кристаллизации макромолекул, которые превращаются в кристаллиты.



Рис. 4.9. Схема фибриллы, состоящей из трех микрофибрилл



Рис. 4.10. Схема складывания элементарного кристалла

В отличие от низкомолекулярных веществ в кристаллизующихся полимерах сохраняются аморфные области в виде поперечных цепей, которыми соединены кристаллиты. *Плюсмановичные кристаллы* состоят из со-

единицы проходными цепями лент и ламелей (рис. 4.10). «Собранные» из пластичных кристаллов кристаллические плоскости служат структурными элементами более крупных надмолекулярных образований. На некоторых сильно разбавленных полимерных растворах при очень медленном охлаждении могут возникать хорошо ограниченные *сферические кристаллиты*. Кристаллические фибриллы и плоскости чаще всего агрегируются в сферолитные образования, имеющие разнообразное строение.

Сферолиты – сферические или близкие к ним по форме надмолекулярные структуры, которые состоят из исходящих из единого центра кристаллических плоскостей в форме лучей – *ламеллок*. Максимальный размер сферолитов соответствует диапазону от микрометров до сантиметров. Сферолиты способны к дальнейшей агрегации, образуя сферолитные ленты и пластины. Надмолекулярные образования, не достигшие до правильных сферолитов или монокристаллов, образуют множество нерегулярных форм, классификация которых до сих пор не создана. Схемы надмолекулярных структур в полимерах представлены в табл. 4.2.

Таблица 4.2. Схемы надмолекулярных структур в полимерах

Тип	Структурная схема	Размер, порядок
Глобулы		1–10 мкм
Пачка		1–10 мкм
Фибрилла		Диаметр 10–100 нм Длина ~1–10 мкм
Кристаллиты – ламель		До 100 × (1–10) × (1–10) нм
– лента		1000 × (1–10) × (1–10) нм
– пластичный кристаллит		(1–10) × (1–10) × (0,1–1,0) мкм
Кристаллическая плоскость	Совершенство пластичных кристаллов	(10–100) × (10–100) × (1–10) нм
Единый кристалл	Совершенство кристаллических плоскостей	(100–1000) × (100–1000) × (10–100) нм
Радиальный сферолит		100–1000 мкм
Сферолитные ленты и пластины	Совершенство сферолитов	1 мм – 10 см

Структуру некристаллизующихся полимеров в течение долгого времени представляли как беспорядочную совокупность перепутанных макромолекулярных клубков, имеющую значительный свободный объем. Физические свойства такой системы описывали с помощью модели статистического клубка. Эта модель сыграла важную роль в разработке теории высокоэластичности. Спуганность макромолекул обуславливает рост области высокоэластичности с возрастанием молекулярной массы, а избыточный объем – более высокую прошащаемость аморфных полимеров по сравнению с кристаллическими. В 1940-х годах В. Кузом и П. Флори была развита теория (именуемая теперь классической) равновесных упругих свойств сетчатых эластомеров. Согласно этой теории, при одноосном растяжении образца в λ раз возращающая сила

$$f = 2A \left[C_1 (\lambda - 1/\lambda^2) + C_2 (1 - 1/\lambda^3) \right],$$

где A – площадь поперечного сечения образца; C_1 и C_2 – энвирческие постоянные, зависимости которых от различных факторов стали предметом многих исследований. C_1 может быть отождествлена с коэффициентом упругости: $C_1 = \nu kT/l$, где ν – число цепей (отрезков молекулы между сшивками) в единице объема, k – постоянная Больцмана, T – температура.

В настоящее время экспериментально (электронная микроскопия и ЯМР) доказано наличие в структуре считающихся некристаллическими полимеров пачек и термодинамически нестабильных кристаллитов, которые образуются и исчезают вследствие тепловых флуктуаций при $T > T_{gr}$. В стеклообразных полимерах такие структуры «заморожены», однако их концентрация незначительно мала. Надмолекулярная структура некристаллических полимеров до сих пор является предметом дискуссий.

В кристаллизующемся полимере могут существовать все возможные в заданных условиях формы кристаллических образований, а также аморфные участки с характерными для нее структурами. Грубая модель кристалло-аморфного полимера – трехмерная сетка, узлы которой образуются кристаллитами. Ее деформационно-прочностные параметры определяются структурой участков между кристаллитами, состоящими из проходящих цепей. Их доля не превышает 30%, и лишь десятая их часть непосредственно воспринимает механическую нагрузку. Именно малой долей несущих нагрузку цепей обусловлена низкая техническая прочность конструкционных полимеров – всего несколько процентов от теоретической прочности.

Повышенную прочность имеют полимеры, состоящие из кристаллитов с вытянутыми цепями. Жесткоцепные полимеры, кристаллизующиеся из расплавов, могут образовывать жидкокристаллическую фазу (см. 2.3.2). Для слияния нематических доменов и формирования из них нематического монокристалла достаточно небольшой механической нагрузки.

При формировании из раствора химические волокна получают такую структуру в процессе фильерной выжимки. Последующее удаление растворителя приводит к превращению нематической структуры в кристаллы с вытянутыми цепями. Дефектами в кристаллах являются не аморфные области, а связи между цепями. Связи распределены по объему волокна равномерно, поэтому прочность при растяжении высокоориентированных волокон приближается к теоретической прочности полимера ($\sigma_c = 5-10$ ГПа).

Чтобы сформировать аналогичную структуру в гибкоцепных полимерах, подвергают вытяжке расплавленные волокна. При их затвердевании образуются кристаллы с вытянутыми цепями, в результате чего волокна из гибкоцепных полимеров приобретают прочность, сопоставимую с прочностью их жесткоцепных аналогов. Фактор ориентации кристаллов $F = (3 < \cos^2 \alpha > - 1) / 2$, где α – угол между цепями и осью волокна. Однако при $T \geq T_m$ высокопрочная надмолекулярная структура разупорядочивается вследствие сегментальной подвижности гибкоцепных макромолекул.

Итак, природа надмолекулярной структуры обуславливает существование в полимерах кристаллитов и областей разупорядоченного состояния макромолекул. Сильным кристаллизмом – содержанием кристаллических областей в полимерном образце. Ее оценивают структурно-чувствительными методами: рентгеновский структурный анализ, ИК-спектроскопия, ЯМР, измерение плотности образцов и др. (см. гл. 13). На рис. 4.10 показано, что на поверхности лент и ламели всегда локализуются неупорядоченные сеглы складывающихся макромолекул. Поэтому степень кристалличности даже полимерных монокристаллов меньше 100%, а полимеры называют частично кристаллическими веществами. Степень кристалличности синтетических полимеров в зависимости от природы и ориентации макромолекул, условий кристаллизации, технологической предистории образца находится в пределах от 20 до 80%. Максимальная степень кристалличности натурального каучука не превышает 30–40%, монокристаллов полиэтилена – 80–90%. При прочих равных условиях чем выше степень кристалличности полимера, тем выше его температура плавления, ниже растворимость и лучше деформационно-прочностные характеристики.

Кристаллиты, которые возникают из подвернутого вытяжке расплава или формируются в изотропных твердых образцах в процессе пластической деформации, образуют текстуру. Текстуры – преимущественная пространственная ориентация кристаллических структур в конденсированных телах, приводящая к анизотропии свойств. Основным надмолекулярным образованием ориентированных кристаллических полимеров является фибрилла. Степень кристалличности полимерных фибриллярных образцов составляет около 90%. При вытяжке полимерных волокон и некоторых пористо-носко-активных жидкостях формированию фибрилла предшествует образование кризис – системы микротрещин, стенки которых соединены

фибриллами, образующими в полости трещины регулярную периодическую структуру. Крейзинг – процесс образования крейзов, стадия шехрупкого разрушения полимеров.

Регулирование надмолекулярных структур широко применяют в промышленности для получения полимерных материалов и изделий из них с заданными прочностью, эластичностью, триботехническими характеристиками, прочностью. Ориентационная вытяжка – основная технологическая операция формирования волокон и пленок, позволяющая значительно повысить их прочность и улучшить многие физические свойства. Путем крейзиобразования модифицируют волокна, вводя в крейзы целевые добавки, и регулируют проницаемость пленок, создавая в них систему микроотверстий, необходимую для тонкой фальсификации сред.

4.5. Вязкотекучее, высокоэластическое и стеклообразное состояния

В зависимости от интенсивности взаимодействия звеньев макромолекул полимеры могут находиться в вязкотекучем, высокоэластическом, стеклообразном и кристаллическом состояниях.

Вязкотекучее состояние – физическое состояние конденсированных тел, характерное прежде всего для линейных органических полимеров и неорганических стекол, при котором они обладают текучестью, т.е. главный вклад в их полную деформацию вносит необратимая составляющая – вязкое течение. Основная характеристика вещества в вязкотекучем состоянии – вязкость, или внутреннее трение.

Полимеры переходят в вязкотекучее состояние при температурах, превышающих *температуру стеклования* T_g . Для кристаллизующихся полимеров она практически совпадает с температурой плавления. T_g повышается с увеличением скорости нагружения образца. В вязкотекучем состоянии находятся расплавы и растворы полимеров. Вследствие высокой вязкости в них длительное время сохраняются флуктуационные упорядоченные образования – пакки, кристаллиты, сферолиты. Это проявляется в структурной «памяти» образца к его термической и механической предистории.

При $T > (T_g + 120)$, где T_g – температуры стеклования, температурную зависимость вязкости расплава полимеров описывает формула Френкеля–Эйринга–Аррениуса (Г. Эйринг, Н. Eyring – американский физикохимик) $\eta = e^{U/RT}$, где U – энергия активации вязкого течения.

T_g определяет нижнюю границу температурного интервала переработки полимера методами экструзии, литья под давлением, прессования, каландрирования и др. Благодаря необратимым деформациям материалу в этом интервале можно придать заданную конфигурацию при формировании изделий. Невысокие значения T_g (150–250 °С) большинства полимерных мате-

рылово благоприятствуют их переработке в изделия. У термостойких полимеров $T_g > 250^\circ\text{C}$, что существенно затрудняет их переработку.

Высокоэластическое состояние – состояние полимеров, в котором они способны к огромным (порядка 100 – 1000%) обратимым деформациям с очень малыми временами релаксации. Оно наиболее характерно для гибкоцепных линейных полимеров, а также для сетчатых полимеров, нагретых выше температуры стеклования. Верхняя температурная граница высокоэластичности соответствует температуре разложения для сетчатых и T_g для линейных полимеров. Полимеры, находящиеся в высокоэластическом состоянии в широком интервале температур, называются эластомерами. Типичные эластомеры – натуральный и синтетический каучуки, а также резины на их основе.

Высокоэластическое состояние – следствие свойства макромолекул изменять под нагрузкой конформацию от свернутой до практически разпрямленной. В равновесном состоянии степень свернутости молекулярной цепи

$$\beta = b/L = 1,5 N^{-1/2},$$

где b – расстояние между концами цепи; L – ее длина; N – число сегментов в цепи. Макромолекулы разгибают под нагрузкой деформации $\Delta \sim 100\%$. Для этого необходимо, чтобы межмолекулярные взаимодействия были: 1) в меру ослаблены, т.е. соседние цепи не создавали при деформировании образца заметных помех друг для друга; 2) достаточно сильны, чтобы воспрепятствовать вязкому течению. Движущей силой релаксации высокоэластических деформаций является не притяжение между атомами, а тепловое движение макромолекул, по интенсивности сопоставимое с тепловым движением молекул в жидкости. Поэтому деформация эластомеров практически не сопровождается изменением объема, а связанное с ней изменение внутренней энергии ничтожно. Эти условия реализуются между температурой стеклования T_g и текучести T_f . Интервал между этими температурами, т.е. ширина диапазона высокоэластического состояния, зависит от скорости нагружения полимерного образца.

Основное уравнение состояния идеального высокоэластического материала

$$W = \frac{G}{2} (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3), \quad (4.1)$$

где W – высокоэластический потенциал, т.е. изменение свободной энергии при деформировании; G – модуль сдвига; $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ – степени растяжения образца по трем координатам.

При циклическом нагружении полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии, напряжение и деформация сдвинуты по фазе. Различающаяся в эластомере деформация сильно зависит от длительности при-

ложения нагрузки и от времени выдержки образца в деформированном состоянии.

Упомянутая в 4.2 классическая теория упругости эластомеров Куна-Флори, основанная на модели сетки из «фантомных» цепей, не всегда адекватно описывает наблюдаемые экспериментально проявления высокоэластичности. Считают, что отклонения от теории связаны с ограниченностью числа возможных конформаций цепей вследствие их взаимной непроницаемости.

Свойства полимеров в высокоэластическом состоянии в основном определяют эксплуатационные характеристики многих конструкционных пластиков, материалов на основе каучуков, резины и других эластомеров.

Стеклообразное состояние характерно для некристаллических полимеров, проявляющих физические и механические свойства твердого тела – способность к текучести и высокоэластичности, малые термическое расширение и сжимаемость.

Стеклообразные полимеры имеют температурную область размягчения и при реверсивном переходе температуры через нее демонстрируют обратимость физических свойств. Внутреннее вращение макромолекулы в полимерных стеклах заторможено, и последние проявляют лишь ближний порядок. Нагревание выше температуры размягчения обуславливает переход стеклообразных полимеров из твердого в высокоэластическое состояние и, следовательно, сопровождается значительным изменением внутренней энергии. Она складывается из кинетической энергии звеньев макромолекул и энергии межмолекулярного взаимодействия.

С позиций физики стеклование представляет собой кинетическое явление, вызванное увеличением времени конформационной перестройки молекул при понижении температуры. Это время слишком велико, чтобы макромолекулы перешли в данных условиях в более устойчивое кристаллическое состояние с меньшей свободной энергией. Физические свойства полимеров в стеклообразном состоянии определяются:

соотношением энергий межмолекулярного взаимодействия и теплового движения полимерных цепей;

плотностью упаковки макромолекул, т.е. величиной свободного объема полимера;

набором конформаций, оставшихся после «застекловывания» и связанных с флуктуациями лишь боковых групп и некоторых фрагментов основной цепи.

Вязкость полимеров в стеклообразном состоянии составляет 10^{13} – 10^{14} Па·с, а характерные времена перемещения сегментов вблизи $T_{\text{ст}}$ – более 10^7 – 10^9 с. Значения $T_{\text{ст}}$ гибкоцепных полимеров экспоненциально растут с увеличением молекулярной массы. Максимальное значение $T_{\text{ст}}$ достигается, когда контурная длина цепей превысит длину кинетического сегмента, а влияние концевых групп на величину свободного объема и молеку-

пряную подвижность становится пренебрежимо малым. При образовании поперечных химических связей, обуславливающих формирование полимерных сеток, T_g возрастает. Наличие сильных межмолекулярных взаимодействий (водородные и полярные связи) тоже ведет к повышению T_g . При пластификации T_g полимера падает.

Полимеры в стеклообразном состоянии, как и все стекла, изотропны, хрупки, имеют раковистый излом при сколе. Обычно они прозрачны для видимого света, ИК-, УФ-, рентгеновского и γ -излучения. Локальные механические напряжения и неоднородность структуры полимеров в стеклообразном состоянии часто обуславливают двойное лучепреломление (см. 13.6.4). Практически все стекла слабо диффрактируют. Используя возмозгательное возбуждение большой мощности (накачку) и специальные добавки (активаторы), получают активную полимерную среду для генерации мощного когерентного (лазерного) излучения (см. 11.3).

Вязкотекучее, высокоэластическое и стеклообразное состояние полимеров отличаются от кристаллического отсутствием трехмерной периодичности структур. Они объединены общим термином – некристаллические состояния. Взаимосвязь между ними поясняет рис. 4.11. При охлаждении расплава объем полимерного образца уменьшается. Скачкообразные изменения объема соответствуют переходу расплава из одного равновесного состояния в другое. При малой скорости охлаждения и температуре T_c происходит кристаллизация (линия АВ). Если скорость охлаждения столь высока, что кристаллизация не успевает протекти, полимер остается в переохлажденном состоянии (АВ), неравновесном по отношению к кристаллическому. При T_c расплав стеклует и затвердевает. При $T < T_c$ стеклообразное состояние неравновесно по отношению к равновесному вязкотекучему состоянию (ВД), так и к кристаллическому состоянию. При постоянной температуре $T_{\text{отн}}$ структура стекла со временем изменяется, стремясь к равновесной (ГД) – происходит структурная релаксация полимера.

Стеклообразные полимеры – метастабильные (относительно устойчивые) вещества. Об этом свидетельствует обратимость перехода через область размеченна при отсутствии фазовых превращений. Расплавы полимеров, подвергнутые высокоскоростному охлаждению, имеют неупорядоченную структуру и физические свойства твердых тел, т.е. формально обладают всеми признаками стеклообразного состояния. Однако они кристаллизуются при нагревании, не переходя в расплав. Некристаллическое состояние таких полимеров соответствует вязкоэластичному аморфному состоянию («каши» – приставка, соответствующая по значению словам «минимал», «кислотостойкий», «почти»).



Рис. 4.11. Диаграмма области температур полимеров

Полимеры в стеклообразном состоянии применяют как конструкционный материал в авиа-, авто- и судостроении, для остекления кузовов, в производстве линз, изделий электронной техники.

4.6. Реология полимеров

Реология – наука о деформациях и течении сплошных сред. Сплошная среда – вещество, молекулярным (атомным) строением которого можно пренебречь и, следовательно, можно считать непрерывным распределение в нем всех физических параметров – плотности, напряжений, скорости частиц и др. Полимеры представляют собой специфические сплошные среды, которые проявляют при нагружении наиболее широкий спектр деформаций. Основная задача реологии полимеров – определение реологических уравнений состояния, т.е. зависимости между напряжениями и их изменением во времени.

Двумя крайними по реологическим параметрам типами сред являются: идеально упругое тело, при деформировании которого не происходит рассеяния (диссипации) энергии;

завязообразная жидкость, не способная запасать энергию деформирования.

Реологическими уравнениями состояния являются для первой среды закон Гука $\sigma = E\varepsilon$, для второй – закон Ньютона $\tau = \eta\dot{\gamma}$ (σ и τ – напряжения одноосное растягивающее и касательное, E – модуль упругости, ε – относительная деформация, η – вязкость, $\dot{\gamma}$ – скорость деформации сдвига).

4.6.1. Вязкоупругость

Полимеры проявляют вязкоупругость, т.е. являются упругими веществами, демонстрирующими при деформировании свойства вязких жидкостей. При деформировании твердых полимеров часть работы внешних сил рассеивается в виде тепла (диссипирует). В полимерных растворах и расплавах энергия деформирования частично запасается и отдается после снятия нагрузки. Вязкоупругие параметры всех полимерных систем – от стеклообразных полимеров до разбавленных растворов – зависят от строения макромолекул и молекулярно-массового распределения. Согласно так называемой скейлинговой концепции, все полимеры проявляют примерно одинаковые реологические свойства при надлежащем выборе масштаба сравнения (скейлинг, или масштабная инвариантность, – свойство неизменности уравнений, описывающих физический процесс, при одновременном изменении всех отрезков длины системы и времени в одинаковое число раз). Поэтому вязкоупругость полимеров зависит главным образом

от длины цепи и в гораздо меньшей степени – от ее химического строения. Чувствительность и информативность реологических методов оценки вязкоупругости полимеров часто оказываются выше, чем традиционных методов изучения деформируемости полимеров.

Линейная вязкоупругость полимеров проявляется в том, что их отклик на механическое нагружение может быть описан линейными уравнениями. Это значит, что параметры нагружения достаточно малы и не приводят к изменению структуры полимеров.

При получении линейной вязкоупругости полимеров проявляется в том, что под действием постоянного напряжения деформация образца не сразу достигает постоянного значения, а возрастает со временем пропорционально напряжению. Аналогично релаксация напряжений в образце, подвергнутом постоянной деформации, уменьшается пропорционально деформации.

Если полимер подвергать серии последовательных нагружений, то в соответствии с принципом суперпозиции Больцмана (L. Boltzmann, австрийский физик) реакция образца на любое последующее нагружение не зависит от действия всех предшествующих нагрузок. Иными словами, в области линейной вязкоупругости напряжение является линейным функционалом от деформации (функционал – математическое понятие, возникшее в вариационном исчислении, переменная величина, заданная на множестве функций, т.е. зависящая от выбора одной или нескольких функций). В теории линейной вязкоупругости используют концепцию *Больцмана – Вольтерры* (V. Volterra, итальянский математик), связывающей деформацию образца с предисторией его нагружения:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t \dot{\epsilon}(\tau) \varphi(t_0 - t) d\tau + E_0 \epsilon(t_0), \quad (4.2)$$

где σ – напряжение, возникающее при заданной деформации ϵ ; t – время; t_0 – данный момент времени; $t - t_0$ – период времени между воздействием в прошлом и данным моментом времени; $\dot{\epsilon}$ – скорость деформации; E_0 – равновесный (остаточный) модуль упругости.

Нелинейная вязкоупругость полимеров проявляется в нелинейной зависимости деформации образца от амплитуды механических воздействий. Ее причина – перестройка структуры полимеров при достаточно больших параметрах нагружения. Величины деформаций, соответствующих началу проявления нелинейных эффектов, составляют доли процента для частично кристаллических полимеров и несколько десятков процентов для резины с невысокой степенью вулканизации. Переход от линейной к нелинейной вязкоупругости в твердых полимерах практически не зависит от молекулярной массы, а в растворах полимеров – очень силь-

но зависит от нее, а также от молекулярно-массового распределения и концентрации раствора.

Нелинейные эффекты вязкоупругости являются функцией физического состояния полимера. Экспериментальные данные достоверно описывает двухпараметрический высокоэластический потенциал (см. формулу (4.1)) Муна-Ривлина (М. Моуни – американский физик, R. Rivlin – американский физик и математик):

$$W = C_1(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) + C_2(\lambda_1^{-2} + \lambda_2^{-2} + \lambda_3^{-2} - 3), \quad (4.3)$$

где C_1 и C_2 – константы материала.

В вязкотекучем состоянии полимеры обнаруживают следующие эффекты.

А. Аномалия вязкости – зависимость вязкости от скорости деформирования. Вызывающее течение расплавов и растворов полимеров деформирование может происходить со столь большой скоростью, что релаксация напряжений в полимерном потоке не успевает произойти. В результате распор или расплав теряет эластичность. При выдавливании из канала вязкоупругой жидкости поверхность струи искажается, что проявляется в виде высокоэластической неустойчивости – периодических или неструктурных нарушений ламинарного течения расплавов или растворов полимеров.

Б. Комплекс вискоэластических эффектов, т.е. обратимых изменений механических свойств вязкотекучего полимера при деформировании (вискоэластичность – свойство дисперсных систем обратимо разжижаться при интенсивных механических воздействиях и отвердевать при пребывании в покое). Механические свойства тиксотропных структур советский физик П.А. Ребиндер предложил характеризовать тремя параметрами: наибольшей эффективной вязкостью η_0 практически неразрушенной структуры, наименьшей эффективной вязкостью η_∞ предельно разрушенной структуры и предельным напряжением сдвига P_0 . Зависимость эффективной вязкости η от приложенного напряжения P может быть описана уравнением

$$\eta = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) \frac{P/P_0}{sh(P/P_0)}$$

Тиксотропное снижение вязкости и упругости ускоряется под действием вибрации, обуславливающей перестройку и разрушение структурных связей. Виброэролозия – область реологии, изучающая влияние вибрации на течение дисперсных систем.

В. Эффект Вайсценберга (K. Weissenberg – немецкий специалист по реологии полимеров) – возникновение нормальных напряжений в потоке вязкотекучего полимера, подвергнутого сдвиговому течению. Примеры проявления эффекта: 1) подъем расплава или раствора полимера по вертикальному валу, который частично погружен в вязкотекучую массу, на-

ходящуюся в неподвижном сосуде; 2) появление силы, стремящейся раздвинуть два параллельно расположенных диска, вращающихся в вязкоупругой жидкости.

Нелинейные эффекты вязкотекучего течения обнаружены при воздействии на поток некоторых полимеров электрических и магнитных полей. Они связаны с усилением взаимодействия макромолекул, обладающих диэлектрическими и ферромагнитными свойствами и составляют предмет электро- и магнитореологии.

В высокоэластическом состоянии полимеры проявляют следующие нелинейные эффекты. Для резины и частично кристаллических полимеров характерно тиксотропное размягчение под влиянием деформирования – эффект Меллани, когда зависимости $\lambda(\sigma)$ изгибаются при повторных нагруженных образцах, но приходит к исходному состоянию после «отдыха» резины. Высокоскоростное деформирование полимеров может привести к так называемому метамеханическому стеклованию, когда при температуре механического стеклования $T_{\text{м}} > T_{\text{г}}$ с уменьшением времени действия силы полимер теряет высокоэластичность и проявляет свойства упругого тела. Переход от упругой деформации к высокоэластической у полимеров (рис. 4.12) сопровождается возрастанием механических потерь (λ – доля механической энергии деформирования, переходящей в тепло) и прохождением их через максимум. Температуре $T_{\text{г}}$ соответствует максимум механических потерь.

Стеклообразные полимеры демонстрируют нелинейность вязкоупругости в области вынужденной высокоэластичности, когда при напряжениях, превышающих некоторый предел σ_c (предел вынужденной эластичности), в них развивается высокоэластическая деформация. Аналогичное явление характерно и для частично кристаллических полимеров. При достижении напряжения σ_c на образцах образуется ступенчатое сужение – так называемая «шейка» (рис. 4.13, участок II), в которую при $\sigma = \sigma_c$ (предел текучести) переходит весь образец. Причиной образования «шейки» является релаксационный переход, состоящий в изменении надмолекулярной структуры полимера. Затем развивающиеся в предельно вытянутом образце трещины (участок III) обуславливают его разрыв и быстрый спад напряжения до нуля. С повышением температуры σ_c возрастает. При достаточно низких температурах σ_c оказывается больше напряжения, соответствующего хрупкому разрушению полимера, и разрыв образца происходит до достижения точки A на диаграмме растяжения.



Рис. 4.12. Температурная зависимость модуля упругости (E) и коэффициента механических потерь (λ): 1) полимеры, аморфные при постоянной частоте нагружения

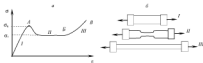


Рис. 4.13. Диаграмма растяжения стеклообразного полимера (а) в тензорный вид образца (б) на разных участках диаграммы

В области вынужденной высокоэластичности может происходить механическая классификация стеклообразных и кристаллических полимеров, когда под действием механических напряжений происходит деструкция макромолекул. Это – частный случай механической деструкции полимеров, т.е. снижения молекулярной массы при механических нагрузениях, обуславливающих разрыв макромолекул. Механическая деструкция – один из видов механохимических превращений полимеров, протекающих особенно интенсивно при трении. Трнботехника – область химии, изучающая химические и физико-химические изменения структуры конденсированных тел при трении.

Механодеградация макромолекул линейных и трехмерных полимеров, находящихся в вязкотекучем, высокоэластическом и стеклообразном состояниях, а также макромолекул в растворах полимеров происходит при сравнительно малых напряжениях. Цепи рвутся из-за неравномерности распределения напряжений по отдельным связям и образования «перенапряженных» участков, где нагрузка близка к пределу прочности химических связей. В образцах кристаллических полимеров, не содержащих дефектов структуры («усы»), напряжения распределены равномерно по всем связям. Поэтому разрыв макромолекул происходит при напряжениях, соизмеримых с теоретической прочностью химических связей. Разрыв связей при механодеградации большинства полимеров происходит по свободнорадикальному механизму: возникновение в результате механических воздействий первичных радикалов; их участие в реакциях с макромолекулами (замещения, присоединения и распада), приводящих к образованию вторичных радикалов; инициирование дальнейших химических превращений макромолекул.

Представления реологии полимеров составляют основу расчетов при конструировании оборудования для переработки пластмасс. Реологические модели и уравнения состояния используют в инженерных расчетных оценках работоспособности полимерных материалов и компонентов в конструкциях. Методами реологии контролируют технологические свойства полимерных материалов (например, индекс расплава – показатель, харо-

тертующий текучесть термoplastов) и технологические режимы их переработки.

4.6.2. Релаксация

Деформирование полимеров обуславливает нарушение статистического равновесия в этих веществах на всех структурных уровнях. Эти нарушения исчезают со временем в результате процесса релаксации. Релаксация – постепенный переход физической системы из неравновесного состояния, вызванного внешним воздействием, в состояние термодинамического равновесия (см. 6.1.2). Состояние столь сложной многоуровневой системы, как полимер, определяется многими параметрами, и процессы достижения равновесия по разным параметрам протекают с разными скоростями. В период линейной релаксации, когда некоторый параметр состояния x , незначительно отличается от своего равновесного значения \bar{x} , скорость dx/dt изменения параметра пропорциональна величине отклонения x от \bar{x} :

$$dx/dt = -\frac{1}{\tau_r}(x - \bar{x}),$$

где τ_r – время релаксации, т.е. время установления равновесия (частичного или полного). Отсюда следует, что в момент времени t отклонение $x_t - \bar{x} = (x_0 - \bar{x}) \cdot e^{-t/\tau_r}$. За время τ_r отклонение x_t от равновесного значения \bar{x} уменьшается в e раз. В зависимости от типа процессов, определяющих релаксацию, времена релаксации могут составлять от ничтожно малых величин (10^{-15} с) до значений порядка возраста Вселенной (10^9 лет). Все процессы релаксации являются неравновесными, необратимыми и сопровождаются диссипацией энергии.

Релаксацию в полимерных растворах и расплавах описывают с помощью пространственно-временных корреляционных функций, характеризующих затухание во времени и пространстве взаимного вклада (корреляций) макромолекул. Эти корреляции являются причиной необратимости процессов теплопроводности и вязкости.

Релаксацию в твердых полимерах описывают как релаксацию в газе квазичастиц. Так, релаксацию внутренней энергии в кристаллической решетке описывают кинетическим уравнением для фононов. Если переход твердого полимера из неравновесного состояния, вызванного деформацией, в равновесие сопровождается перестройкой структуры, полимер переходит сначала в метастабильное состояние. Чаще всего им является стеклообразное состояние. Переход из него в стабильное (кристаллическое) состояние обычно происходит настолько медленно, что метастабильное стеклообразное состояние полимеров рассматривают как равновесное.

Механическая релаксация проявляется в уменьшении во времени напряжения, создаваемого деформацией в образце. Механическая релаксация в полимерах связана с вязкоупругостью и приводит к ползучести и гистерезисным явлениям при деформировании, а электрическая релаксация – к установлению равновесной поляризации полимерного диэлектрика (см. 9.5.2).

Ползучесть (крив) – релаксационный процесс нарастающий во времени деформации образца, подвергнутого действию постоянной нагрузки. Он типичен для полимеров как вязкоупругих веществ, накапливающих обратимую и необратимую составляющие деформации. Ползучесть характеризуется податливостью – отношением деформации ϵ , возникшей за время t , к действующему постоянному напряжению σ . При малых σ податливость полимеров $f(t)$ не зависит от σ и определяется только временем действия напряжения и температурой, а скорость деформации $\dot{\epsilon} = A\sigma^n$, где A – постоянная, зависящая от T , t – время. При больших σ реализуется нелинейная вязкоупругость полимеров и $f(t)$ возрастает с ростом напряжения, а установившаяся скорость ползучести

$$\dot{\epsilon}_{\text{уст}} = A \exp\left(-\frac{\Delta H - \alpha\sigma}{kT}\right),$$

где A – постоянная, не зависящая от σ ; ΔH – энергия активации ползучести; α – активационный объем.

Измерение ползучести в области линейной вязкоупругости широко используются для экспериментального определения физических состояний полимеров и температур переходов. Это – один из методов *термомеханического* исследования, основанного на регистрации деформируемости образцов при заданных режимах нагружения и нагрева. Температурная зависимость податливости полимера дает представление о положении областей его релаксационных состояний на температурной шкале. При наложении на постоянную нагрузку вибраций с небольшой амплитудой развивается процесс *вибронолзучести*, приводящий к значительному росту скорости ползучести.

Гистерезисные явления при деформировании – запаздывание изменения деформации образца или напряжения в нем в зависимости от изменения параметра, определяющего степень его механического нагружения. Диаграмма, изображающая напряжение как функцию циклически повторяющейся деформации, имеет вид *петли гистерезиса* (рис. 4.14). Ее площадь пропорциональна механическим потерям цикла – доле упругой энергии, превращающейся в тепло за каждый цикл. Упругий гистерезис проявляется в отставании ϵ от σ на некоторый угол сдвига фаз ψ , связанный с механическими потерями A соотношением $A = \tan\psi \cdot \sigma_0 \cdot \epsilon_0$, где σ_0 и ϵ_0 – амплитудные значения σ и ϵ .



Рис. 4.14. Пять механического гистерезиса при циклическом нагружении полимерного образца постоянным напряжением. Пунктирные линии соответствуют разгрузкам, разрывки, цифры — номерам циклов нагружения

Петля существенно изменяется за несколько первых циклов, а затем (если нет течения образца) она практически стабилизируется. Повышение частоты нагружения влияет на величину механических потерь так же, как и понижение температуры. Обе эти зависимости имеют максимумы в области перехода полимерного образца из стеклообразного в высокоэластическое состояние. На параметры механического гистерезиса полимеров влияют следующие факторы:

- внутреннее трение, препятствующее установлению равновесного распределения конформаций макромолекул;
- ползучесть;
- фазовые переходы, например кристаллизация, иницируемая деформированием;
- механохимические превращения (разрыв) макромолекул, чаще всего происходящие в первом цикле;
- трикоурния, особенно влияющая на гистерезис выволенных полимеров, например резины;
- разогрев образцов при циклическом деформировании.

Угругий гистерезис улучшает эксплуатационные свойства полимерных материалов, предназначенных для звукоизоляции и амортизации колебаний. В изделиях, подвергаемых длительному воздействию циклических деформаций (шины, катки, приводные ремни), он вреден, так как снижает усталостную прочность полимеров.

Перевод полимеров, подвергнутых деформированию и течению в процессе формирования изделий, в равновесное состояние осуществляют с помощью специальных методов термообработки — отжига и нормализации. Для повышения степени кристалличности полимерных образцов применяют *отжиг* — медленное ($\leq 0,8$ °C/с) охлаждение в безокислительной среде образцов, предварительно нагретых до температуры, на 5–7 °C более высокой, чем температура размягчения полимера. *Нормализация* — медленное охлаждение на воздухе образца, нагретого до такой же температуры, как при отжиге. Ее используют, чтобы снять остаточные напряжения в образцах из некристаллических полимеров.

4.6.3. Модели механической релаксации

Теоретический подход к описанию реологических характеристик полимеров с помощью реологических уравнений состояния предполагает моделирование вязкоупругости. Для этого используют механические модели полимерных структур и соответствующие им дифференциальные или интегральные уравнения, которые содержат комбинации упругих и вязких характеристик полимеров.

На рис. 4.15 изображены простейшие реологические модели. На них действуют силы, адвективные напряжения σ в исследуемых веществах. Упругий элемент (а) в виде пружины моделирует упругость твердого тела. Деформация пружины соответствует деформации образца, ее жесткость – модулю упругости E материала образца, которые связаны с напряжением σ законом Гука (см. 8.2). Поршень в цилиндре, заполненном вязкой жидкостью (б), – *демпфер*, *сирингический амортизатор* – имитирует вязкость вещества. Вязкость η жидкости и скорость ее деформирования поршнем связаны с напряжением внутреннего трения в жидкости законом Ньютона (см. 2.1.3).

Рис. 4.15. Механические модели реологических сред: а – упругое тело Гука, б – вязкая жидкость Ньютона, в – вязкоупругое тело Сен-Венана

Жесткопластическое тело Сен-Венана (B. Saint Venant, французский механик) является моделью ула трения. Смещение элементов модели (на рис. 4.15, в – вертикальные отрезки) моделирует проявление предела текучести σ_0 , конденсированного тела: при $\sigma < \sigma_0$, смещения элементов нет, при $\sigma = \sigma_0$, начинается деформирование модели. Уравнение деформации этой модели описывается ползучестью:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 [1 - \exp(-t/\tau)],$$

где ε_0 – начальное значение деформации; t – время; $\tau = \eta/E$ – время ползучести; η – вязкость жидкости; E – модуль упругости пружины.

Для описания реологических характеристик полимеров используют более сложные модели в виде параллельно или последовательно соединенных простейших моделей. Модель Фойоля (W. Foigt, немский физик) соответствует вязкоупругому полимеру, в котором деформация развивается с запаздыванием относительно нагружения (рис. 4.16, а). Модель Максвелла (б) имитирует накопление упругих деформаций в полимере, находящемся в вязкотекучем состоянии, и удобна для описания релаксации напряжений. Релаксация напряжений в этой модели соответствует закону

релаксации Максвелла: $\sigma = \sigma_0 \exp(-t/\tau)$, где σ_0 – начальное напряжение; $\tau = \eta/E$ – время релаксации.

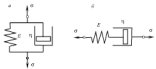


Рис. 4.16. Механические модели Фойгта (а) и Максвелла (б) с параллельным и последовательным соединением пружины и демпфера

Обе модели называют линейными, так как для них справедливы принципы суперпозиции, согласно которому эффект от воздействия нескольких процессов равен сумме эффектов от каждого процесса в отдельности. К сожалению, эти модели не позволяют оценить влияние технологической предистории полимера на его реологические параметры. С их помощью нельзя описать явление *памяти формы* – свойство твердых тел восстанавливать форму, нарушенную деформацией, в процессе нагрева или разгрузки ионизации образца.

Для описания наследственных свойств линейных полимеров применяют модели Кельвина и Бингама (рис. 4.17).

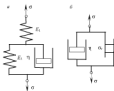


Рис. 4.17. Механические модели Кельвина (а) – последовательным соединением элементов Гука и Фойгта; Бингама (б) – параллельное соединение демпфера и тела Св-Винчелла

Модель Кельвина (а) демонстрирует реологические параметры твердого полимера, проявляющего запаздывающую упругость. При его деформировании часть энергии необратимо рассеивается в виде теплоты. Модель Бингама (б) (Ен. Bingham, американский физик) имитирует деформацию полимера, находящегося в вязкотекучем состоянии. Он не деформируется при напряжениях сдвига, меньших предела текучести σ_* , но течет как вязкая жидкость при $\sigma > \sigma_*$; $\sigma = \sigma_* + \eta_b \dot{\gamma}$, где η_b – постоянная, называ-

ная бингамовской вязкостью: $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига. Эффективная вязкость полимера, деформируемого как модель Бингама, убывает при возрастании $\dot{\gamma}$.

Для описания реологических характеристик полимеров применяют нелинейные уравнения математической физики. Они являются частью математического аппарата, используемого в фундаментальных физических теориях, и возникли в связи с развитием теории конденсированных сред. Исторически первым примером таких уравнений были полученные Эйлером в XVIII в. уравнения для идеальной жидкости. Решение таких уравнений часто требует статистического описания, что составляет предмет теории турбулентности (турбулентность – неупорядоченное во времени и пространстве движение дисконтинуальной среды, т.е. среды, у которой энергия упорядоченного процесса необратимо переходит в энергию неупорядоченного, а в конечном счете – в тепловую энергию).

Разработка моделей механической релаксации полимеров сыграла важную роль в развитии современной физики полимеров. Модели позволили связать релаксационные характеристики полимеров со степенью полимеризации и гибкостью макромолекулы, охарактеризовать температурные зависимости процессов релаксации, в частности раскрыть физический смысл трех состояний некристаллических полимеров. С помощью моделей было обосновано наличие спектра времен релаксации в макромолекулярных системах.

4.7. Ориентированное состояние полимеров

Ориентированное состояние – специфическое состояние полимеров, состоящих из линейных макромолекул, которое характеризуется расположением осей расширенных и достаточно протяженных участков макромолекул преимущественно вдоль некоторых направлений (осей ориентации). Одноосевая ориентация полимеров реализована в волокнах из синтетических полимеров, а также полимеров растительного (хлопок, лен) и животного (шерсть, сухожилия, мышечные волокна) происхождения. Полимерные пленки могут иметь многоосевую ориентацию.

Полимеры технического назначения переводят в ориентированное состояние чаще всего путем вытягивания на десятки–тысячи процентов заготовок, нагретых выше T_g . Макромолекулы и надмолекулярные образования распределены в заготовке хаотически. Под действием внешней растягивающей силы межмолекулярные связи и связи между надмолекулярными структурами нарушаются, макромолекулы растягиваются, структурные образования поворачиваются в направлении действия силы, приобретая ту или иную степень ориентации. Необходимым условием ориентирования является достаточная гибкость макромолекул, т.е. нахождение полимерной заготовки в высокоэластическом состоянии.

В некристаллическом гибком полимере ориентированное состояние является неравновесным. Его фиксируют, охлаждая заготовку ниже T_g без снятия растягивающего напряжения.

Ориентационную вытяжку кристаллизующихся полимеров ведут в интервале температур между T_m некристаллических областей и T_g кристаллитов. Ниже последней температуры ориентированное состояние таких полимеров равновесно. Снятие растягивающего напряжения при температуре вытяжки не ведет к релокации образца, так как кристаллиты образуют ориентированный каркас, благодаря жесткости которого оказывается зафиксированным и ориентированное состояние некристаллических участков макромолекул. Таким образом, в кристаллизующемся полимере молекулярная ориентация происходит на двух уровнях: в кристаллитах и на некристаллических участках. Нагревание вызывает усадку такого образца, которая является мерой обратимости процесса ориентационной вытяжки. Это свидетельствует, что ориентирование сопровождается фазовым переходом, который можно назвать «направленной перекристаллизацией» полимера.

Для анализа кристаллизационной вытяжки полимеров часто пользуются диаграммами растяжения. Типичный вид таких диаграмм показан на рис. 4.18. Область *A* соответствует началу интенсивных структурных перестроений, в частности образованию «шейки». В области *B* завершается формирование ориентированной структуры. Последняя плохо поддается дальнейшему перестроению: напряжение на образце быстро нарастает, и он рвется. Советский физик С.П. Патков предложил для оценки упрочнения полимерных волокон в процессе ориентационной вытяжки следующее уравнение:

$$\frac{\sigma_u}{\sigma_0} = \frac{1}{1 + (\beta^2 - 1) \sin^2 \alpha}$$

где σ_u и σ_0 – разрушающие напряжения волокон, характеризующиеся углом α между направленными ориентации молекул и действия нагрузки и идеально ориентированного; $\beta = U/E$, U и E – энергии химической связи в основной цепи макромолекулы и межмолекулярной связи. С повышением температуры механическое напряжение, обуславливающее начало структурных перестроений, падает. Следовательно, распад исходной структуры полимерного образца не является просто механическим процессом. Он имеет свойства кинетического процесса, решающую роль в котором игра-



Рис. 4.18. Типичные диаграммы растяжения кристаллизующихся полимеров при температурах T_1 , T_2 , T_3 и T_4 .

ет тепловое движение: распад исходных надмолекулярных структур происходит вследствие тепловых флуктуаций, которые разрывают напряженные внешней силой межмолекулярные связи.

Для повышения степени ориентации гибкоцепных полимеров применяют двухступенчатую технологию вытягивания. Сначала создают поток полимерного раствора или расплава, в котором макромолекулы ориентируются вдоль течения. Кристаллизацией полимера в потоке фиксируется это ориентированное состояние образца. Затем твердый образец окончательно вытягивают, доводя полимер до высокоориентированного состояния.

Аналогичная технология для жесткоцепных полимеров состоит из операций: 1) вытягивания из раствора ориентированной заготовки; 2) ее термообработки при повышенной температуре (отжига), приводящей к направленной кристаллизации и значительному увеличению ориентационного порядка.

Полимеры в ориентированном состоянии содержат преимущественно один тип надмолекулярных образований – фибриллы.

Одноосно ориентированные образцы отличаются высокой анизотропией механических, акустических, оптических, электрических и других физических свойств. Поэтому их изучают чувствительными к анизотропии методами – ЯМР, ЭПР, ИК-спектроскопия и др. (см. гл. 13). Ориентированным полимерам присуща аномалия термического расширения – отрицательный коэффициент расширения вдоль оси ориентации. Они характеризуются повышенной прочностью при растяжении и жесткостью вдоль оси ориентации при сохранении достаточной гибкости. Причина этого в том, что вдоль оси ориентации «работают» главным образом химические связи, а в перпендикулярном направлении – межмолекулярные. Значения предела прочности при растяжении и модуля продольной упругости составляют для обычных синтетических волокон $\sigma = 20\text{--}30$ МПа и $E = 250$ МПа; для тех же волокон после однократной вытяжки $\sigma = 0,5\text{--}1,0$ ГПа, $E = 20\text{--}50$ ГПа; для тех же предельно ориентированных волокон $\sigma = 5\text{--}10$ ГПа, $E = 100\text{--}150$ ГПа. Последние значения близки к теоретической прочности полимеров, что является большим техническим достижением. В табл. 4.3 приведены значения разрушающего напряжения волокон вдоль и поперек оси, подтверждающие эти представления.

Таблица 4.3. Прочность ориентированных волокон из ароматических полиамидов

Тип волокна	σ , МПа, в направлении	
	вдоль оси	поперек оси
Кевлар-49	3300–3500	25–55
Торлон	3100–3550	30–50
Политетрафторэтилен	3800–4050	35–55

Возможность сочетания высокой прочности при растяжении с большой эластичностью – особенность ориентированных кристаллизующихся полимеров. Ориентированные некристаллические полимеры менее прочны (имеют меньшую степень ориентации макромолекул) и менее эластичны, так как они остаются ориентированными только при температурах $T < T_{\text{ст}}$. Поэтому некристаллические полимеры в ориентированном состоянии практически не используют, тогда как ориентированные кристаллизующиеся полимеры находят широкое техническое применение главным образом в производстве композиционных материалов на полимерной матрице.

* * *

Полимеры – особый тип конденсированных тел, которые отличаются от низкомолекулярных веществ большой длиной и гибкостью макромолекул. Благодаря этому полимеры проявляют специфические свойства – способность к высокоэластическим деформациям, а также к образованию высокоориентированных волокон и пленок. Полимеры – единственный вид конденсированных тел, которые могут существовать в стекловидном, вязкотекучем и высокоэластическом состояниях. Полимеры в наиболее явном виде демонстрируют релаксационные явления, которые описываются уравнениями гидродинамики, теплопроводности, диффузии и др. Уникальные деформационно-прочностные характеристики, эластичность, вязкоупругие и другие свойства полимеров обусловлены их особой ролью в природе. Они служат основой клеточист, мышечных волокон, резины, лакокрасочных материалов, клеев, герметиков. Биополимеры составляют основу всех живых организмов и участвуют в процессах метаболизма.

Глава 5

ЗОННАЯ ТЕОРИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Зонная теория – один из основных разделов квантовой теории твердых тел. Согласно этой теории, разрешенные значения энергии электронов в твердом теле образуют определенные интервалы – разрешенные зоны, которые могут быть отделены друг от друга запрещенными зонами. Зонная теория объясняет ряд физических свойств, в частности металлизацию электропроводности твердых тел. Основами зонной теории создания немецким физиком нобелевским лауреатом Ф. Блохом (F. Bloch, 1928 г.) и французским физиком Л. Бриллюэном (L. Brillouin, 1930 г.). Блок сформулировал фундаментальную теорему (1929 г.), устанавливающую вид волновой функции электрона, подходящего в поле с термодинамически распределенным потенциалом, в частности в кристаллической решетке. Волновые функции этих (так назывались блоховских) электронов представляют собой решение уравнения Шрёдингера (1926 г., E. Schrödinger, австрийский физик, лауреат Нобелевской премии) – основного уравнения квантовой механики. В основу квантовой механики легла гипотеза французского физика Л. де Бройля (L. de Broglie, лауреат Нобелевской премии) о двойственной природе микрочастицы – корпускулярно-волновой дуализме (1924 г.). Подтвержденная на опыте идея де Бройля принципиально изменила представления о физической структуре микромира. Итальянский физик нобелевский лауреат Э. Ферми (E. Fermi) ввел понятие изомергической поверхности (ферми-поверхность), соответствующей энергии (ферми-энергия, или уровень Ферми), ниже которой при $T = 0\text{ K}$ все мезомеханические состояния частицы или квантовой системы заняты, а выше – пусты. При определении ферми-поверхностей используют представление о зоне Бриллюэна – области обратной решетки, в пределах которой энергия частицы (например, электронов в кристалле) меняется непрерывно, а следовательно, непрерывно и скалярное произведение в пределах зоны Бриллюэна. При определенных допущениях зонная теория применима для описания физических свойств некристаллических твердых тел.

5.1. Квантово-механические предпосылки зонной теории

5.1.1. Корпускулярно-волновой дуализм

Квантовые свойства были открыты у электромагнитного поля (см. гл. 11) после исследования М. Планком законов теплового излучения (1900 г.),

Он предположил понятие «кванты электромагнитного поля». Квант электромагнитного поля, или *фотон*, – нейтральная элементарная частица с нулевой массой и спином, равным 1. Фотоны являются переносчиками электромагнитного взаимодействия между заряженными частицами и сами во многом похожи на частицы (корпускулы), т.е. обладают определенной энергией и импульсом. В то же время фотоны обуславливают волновые свойства электромагнитного излучения, которые проявляются в явлениях дифракции и интерференции света (см. 11.1). Таким образом, возникло представление о двойственной природе фотона, или о корпускулярно-волновом дуализме.

В 1924 г. Л. де Бройль высказал гипотезу о том, что корпускулярно-волновой дуализм присущ всем без исключения движущимся материальным частицам – электронам, протонам, атомам и т.д. Количественные соотношения между волновыми и корпускулярными характеристиками частиц те же, что и установленные ранее для фотонов. Частице с энергией E и импульсом p соответствует волна с частотой $\nu = E/h$ и длиной $\lambda = h/p$, где h – постоянная Планка. Эти волны получили название *волн де Бройля*.

Для частиц, движущихся с не очень высокой скоростью ($v \ll c$), длина волны $\lambda = h/mv$, где m и v – масса и скорость частицы. Следовательно, длина волны де Бройля тем меньше, чем больше масса частицы и ее скорость. Например, частице массой 1 г, движущейся со скоростью 1 м/с, соответствует волна де Бройля с $\lambda = 10^{-35}$ Å, что лежит за пределами доступной наблюдению области длин волн. Поэтому волновые свойства несущественны в механике микроскопических тел. Для электронов с энергией от 1 эВ до 10 кэВ длины волн де Бройля лежат в диапазоне от 10 до 0,1 Å, т.е. в интервале длин волн рентгеновского излучения (см. 11.1.2). Поэтому волновые свойства электронов проявляют при рассеянии на телах же кристаллах, на которых наблюдается дифракция рентгеновских лучей.

Гипотеза де Бройля была подтверждена экспериментально в 1927 г. Американские физики К. Дэвиссон (K. Davisson) и Л. Джермер (L. Germer) обнаружили, что пучок электронов, рассеивающийся на естественной дифракционной решетке (кристалл никеля), дает отчетливую дифракционную картину. Дифракционные максимумы соответствовали формуле Вульфа-Брэгга ($2d \sin \theta = m\lambda$, где d – расстояние между кристаллографическими плоскостями; θ – угол скольжения лучей; $m = 1, 2, 3, \dots$), а длина волны λ оказалась точно равной длине волны де Бройля. В дальнейшем формула де Бройля была подтверждена многочисленными опытами.

Согласно корпускулярно-волновой природе вещества, для описания микрочастиц используют как волновые, так и корпускулярные представления (табл. 5.1). Однако корпускулярно-волновая двойственность свойств частиц, изучаемых в квантовой механике, приводит к принципиальному вопросу о границе применимости понятий классической физики в микромире. Ответ на него дает принцип неопределенности (соотношение неоп-

ределенностей) – фундаментальное положение квантовой теории, утверждающее, что любая физическая система не может находиться в состояниях, в которых координаты ее центра инерции и импульс одновременно принимают вполне определенные точные значения.

Таблица 5.1. Связь между корпускулярными и волновыми свойствами свободных частиц, обладающих массой m и скоростью v

Корпускулярные свойства	Волновые свойства
Скорость v	Длина волны де Бройля $\lambda = h / mv = h / p$
Импульс p	Частота волны де Бройля $\nu = E / h$
Энергия свободной частицы $E = p^2 / (2m)$	Групповая скорость волны де Бройля $v = v$ Фазовая скорость волны де Бройля $v_{ph} = c^2 / v$

Согласно соотношению неопределенностей, микрочастица (микрообъект) не может иметь одновременно и определенную координату (x, y, z), и определенную соответствующую проекцию импульса (p_x, p_y, p_z). Неопределенность значений этих характеристик удовлетворяет условиям

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar, \Delta y \Delta p_y \geq \hbar, \Delta z \Delta p_z \geq \hbar, \quad (5.1)$$

где Δx , Δy и Δz – неточности в определении координат частицы; Δp_x , Δp_y , Δp_z – неточности в определении проекции импульса p частицы на эти координаты.

Из соотношений (5.1) следует, что чем точнее определена одна из входящих в неравенство величин, тем менее определено значение другой. Ввиду малости величины \hbar соотношения неопределенностей существуют в основном для микрообъектов атомных (и меньших) масштабов и не проявляются в опытах с конденсированными телами.

Принцип неопределенности, открытый в 1927 г. немецким физиком В. Гейзенбергом (W. Heisenberg, лауреат Нобелевской премии 1932 г.), сыграл ключевую роль в выяснении закономерностей внутриатомных явлений и построения квантовой механики.

5.1.2. Волновые функции и уравнение Шрёдингера

Поскольку всем микрообъектам (по традиции за ними сохранился термин «частицы») присущи и корпускулярные, и волновые свойства, то очевидно, что любую из этих «частиц» нельзя считать ни частицей, ни волной в классическом понимании. Возникла потребность в теории, согласно которой волновые и корпускулярные свойства материи выступали бы не как исключающие, а как взаимно дополняющие друг друга. Такая теория – волновая, или квантовая, механика – появилась благодаря концепции де Бройля. Последняя нашла отражение даже в названии «волновая функция» для величины, описывающей в этой теории состояние системы.

Исторически название «волновая функция» возникло из-за того, что уравнение, определяющее эту функцию, похоже на уравнение, описывающее волновые процессы. Волновая функция характеризует состояние квантовых объектов, изменения которых во времени описываются уравнением Шрёдингера.

Уравнение Шрёдингера – основное динамическое уравнение нерелятивистской квантовой механики, которое играет в квантовой механике такую же фундаментальную роль, как уравнения движения Ньютона в классической механике и уравнения Максвелла в классической электродинамике. Термин «нерелятивистская механика» означает, что частным движется со скоростью, несоизмеримыми со скоростью света. Уравнение Шрёдингера постулируется. Оно не может быть выведено из более простых представлений, как не могут быть выведены законы Ньютона. Уравнение Шрёдингера, следовательно, является просто законом физики, объясняющим физические явления. Его справедливость доказана тем, что выводы квантовой механики, полученные с помощью этого уравнения в атомной и ядерной физике, находятся в хорошем согласии с опытом.

Для частицы массой m , движущейся под действием силы, порождаемой потенциалом $U(x, y, z, t)$, уравнение Шрёдингера имеет вид

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + U(x, y, z, t) \psi, \quad (5.2)$$

где ψ – волновая функция; $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ – оператор Лапласа (x, y, z – координаты); $i = \sqrt{-1}$ – мнимая единица. Это уравнение называется *временным уравнением Шрёдингера*. Если известна волновая функция ψ в начальный момент времени, то, решая уравнение Шрёдингера, можно найти ψ в любой последующий момент времени t .

Когда U не зависит от времени, решением уравнения Шрёдингера можно представить в виде

$$\psi(x, y, z, t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Et\right) \psi(x, y, z), \quad (5.3)$$

где E – полная энергия квантовой системы, а $\psi(x, y, z)$ удовлетворяет *стационарному уравнению Шрёдингера*:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + U(x, y, z) \psi = E \psi, \quad (5.4)$$

или в векторной форме

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (5.4, a)$$

где вектор \mathbf{r} – пространственная координата.

Для квантовых систем, движение которых происходит в ограниченной области пространства (например, электроны в кристаллической решетке), решения уравнения Шрёдингера существуют только для некоторых дискретных значений энергии E_1, E_2, \dots, E_n , члены этого ряда нумеруются набором целых квантовых чисел n . Каждому значению E_n соответствует волновая функция $\psi_n(x, y, z)$, и знание полного набора этих функций позволяет вычислить все характеристики квантовой системы. В действительности уравнение (5.4) может быть решено аналитически лишь для небольшого числа частных типов функции $U(x, y, z)$.

Уравнение Шрёдингера является математическим выражением фундаментального свойства микрочастиц – корпускулярно-волнового дуализма. В предельном случае, когда длины волн де Бройля значительно меньше размеров, характерных для рассматриваемого движения, уравнение Шрёдингера позволяет описать движение частиц по законам классической механики. Переход от уравнения Шрёдингера к уравнениям классической механики, описывающим движение частиц по траекториям, подобен переходу от волновой оптики к геометрической. Аналогия между классической механикой и геометрической оптикой, которая является предельным случаем волновой оптики, сыграла важную роль в установлении уравнения Шрёдингера.

С математической точки зрения уравнение Шрёдингера есть волновое уравнение, по структуре подобное уравнению, описывающему колебания нагруженной струны. Однако в отличие от уравнения колебания струны, которое дает решения, описывающие геометрическую форму струны в данный момент времени, решения $\psi(x, y, z, t)$ уравнения Шрёдингера не имеют прямого физического смысла. Смысл имеет квадрат модуля волновой функции, а именно величина $|\psi_n(x, y, z, t)|^2$, равная вероятности нахождения частицы (системы) в момент времени t в квантовом состоянии n в точке пространства с координатами x, y, z . Эта вероятностная интерпретация волновой функции – один из основных постулатов квантовой механики.

Вид волновой функции электрона, находящегося в поле с периодическим потенциалом U , в частности в кристаллической решетке, устанавливает теорема Блоха. Она утверждает, что если потенциал $U(\mathbf{r})$ есть функция кристаллической решетки с периодом \mathbf{a} , т.е. $U(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = U(\mathbf{r})$, где \mathbf{r} – пространственная координата, то решение уравнения Шрёдингера (5.4, a) для электрона с массой m имеет вид

$$\psi(\mathbf{r}) = u_n(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (5.5)$$

где \vec{k} – волновой вектор, характеризующий состояние электрона (см. 5.2), ω_c – периодическая функция с периодом, равным периоду решетки и.

Если стационарному состоянию электрона с энергией E соответствует несколько различных волновых функций $\psi(r)$ (т.е. состояние электрона с энергией E вырождено), то волновая функция $\psi(r + \mathbf{a})$, которая является решением уравнения (5.4, а), представляет собой комбинацию всех функций $\psi(r)$, отвечающих вырожденному уровню с энергией E . В этом случае волновой вектор \vec{k} соответствует вектору обратной решетки (см. 3.1.4). Таким образом, в случае вырождения электронных состояний имеем

$$\psi(r + \mathbf{a}) = \psi(r) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}}. \quad (5.6)$$

Функции, удовлетворяющие условию (5.6) – условию Блоха, называются *блоховскими функциями*, или *функциями Блоха*.

Подставляя (5.5) в уравнение Шрёдингера (5.4, а), получаем уравнение для $u_s(r)$, которое имеет бесконечный ряд решений $u_{s\vec{k}}(r)$, где $s = 1, 2, 3, \dots$ – номера решений при заданном \vec{k} , соответствующие номерам энергетических зон в электронном спектре кристалла (см. 5.4.1). Таким образом, волновым функциям (5.5) соответствуют дискретные значения энергии $E = E_s(\vec{k})$. Зависимость E_s от \vec{k} при фиксированном s называется *законом дисперсии частицы в s-й зоне*.

Электроны в периодическом поле кристаллической решетки, волновые функции которых являются блоховскими функциями (5.6), называются *блоховскими электронами*. Периодический потенциал $U(r)$, определяющий свойства блоховских электронов, получил название *самосогласованный потенциал*, так как его величина зависит от взаимодействия между всеми электронами и ионами, образующими кристаллическую решетку. Поэтому блоховский электрон представляет собой *маклическую*, т.е. частицу, находящуюся в самосогласованном поле окружающих частиц.

5.2. Зоны Бриллюэна

Введенный при обсуждении блоховской функции волновой вектор \vec{k} играет в задаче о движении электрона в периодическом поле кристалла такую же роль, какую играет волновой вектор в задаче о движении свободного электрона. Состояние свободно движущегося электрона характеризуется энергией E и импульсом $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$, которые связаны между собой соотношением

$$E = \frac{p^2}{2m}. \quad (5.7)$$

Этому электрону соответствует волна де Бройля длиной

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}. \quad (5.8)$$

Учитывая, что $|k| = 2\pi/\lambda$, а $\hbar = h/(2\pi)$, получаем из (5.8), что $p = \hbar k$ или в векторной форме

$$p = \hbar k, \quad (5.9)$$

т.е. волновой вектор пропорционален импульсу электрона, а энергия свободного электрона связана с волновым вектором соотношением

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (5.7a)$$

Когда на электрон не действуют никакие силы, его энергия остается постоянной $E(k) = \text{const}$. Это значит, что не меняется $\hbar k$ и остается постоянным импульс p , т.е. выполняются законы сохранения энергии и импульса.

Электрон, движущийся в кристалле (блоховский электрон), подвергается воздействию периодического поля решетки. Энергия этого взаимодействия является периодической функцией координат. Следовательно, энергия и импульс блоховского электрона изменяются со временем под действием этого поля. Пользуясь понятием волнового вектора k , введенного для электрона в кристалле, т.е. входящего в функцию Блоха (5.6), можно ввести характеристику, аналогичную импульсу, но постоянную во времени:

$$P = \hbar k. \quad (5.10)$$

Чтобы подчеркнуть сходство и одновременно отметить отличие функцирующей в (5.10) величины $\hbar k$ от истинного импульса, эту величину называют квазиимпульсом электрона.

Волновой вектор электрона в кристалле в отличие от волнового вектора свободного электрона может принимать множество значений. Условие Блоха (5.6) не нарушается, если волновой вектор k заменить на вектор $k + 2\pi G$, где $G = \lambda b_1 + \lambda b_2 + \lambda b_3$ — вектор обратной решетки (см. 3.1.4). Состояния электрона, характеризуемые волновыми векторами k и $k + 2\pi G$, физически эквивалентны. Другими словами, и волновая функция, и энергия электрона в кристалле являются периодическими функциями волнового вектора k с периодом $2\pi G$ (или квазиимпульса P с периодом $2\pi\hbar G$):

$$\begin{aligned} E(k) &= E(k+2\pi G), \\ E(P) &= E(P+2\pi\hbar G), \end{aligned} \quad (5.11)$$

Если в k -пространстве (или в P -пространстве) построить обратную решетку, растянутую во всех направлениях в 2π раз, то все k - (или P -) пространство можно разделить на области, в которых имеются физические эквивалентные состояния электронов. Эти области называют *зонами Бриллюэна*. Многогранник минимального объема, построенный вокруг начала координат в k - (или P -) пространстве, содержащий все возможные состояния электрона, называется *ячейкой*, или *основой*, *зоной Бриллюэна*.

Первая зона Бриллюэна представляет собой элементарную ячейку Вигнера-Зейтца обратной решетки. Для определения вида первой зоны Бриллюэна в обратной решетке с параметрами ячейки $2a_1b_1$, $2a_2b_2$, $2a_3b_3$ строят ячейку Вигнера-Зейтца, пользуясь правилами, описанными в 3.1.2 (см. рис. 3.4).

Вторая зона Бриллюэна строится аналогичным образом. В обратной решетке, параметры которой увеличены в 2π раз, узел, выбранный за начало отсчета при построении первой зоны Бриллюэна, соединит прямыми отрезками с ближайшими эквивалентными узлами, лежащими на поверхности второй координационной сферы. Затем, как и при построении первой зоны, строят плоскости, перпендикулярные этим отрезкам и проходящие через их середины. В результате получают замкнутый многогранник, объем которого, образовавшийся после вычитания из него объема первой зоны Бриллюэна, представляет собой вторую зону. Третью и последующие зоны строят таким же образом, используя ближайшие эквивалентные узлы обратной решетки, лежащие на третьей, четвертой и последующих координационных сферах.

В отличие от первой вторая и последующие зоны Бриллюэна состоят из нескольких отделенных друг от друга областей (рис. 5.1, а). В так называемой *раздробленной зоне* различные участки одной зоны Бриллюэна, сдвинутые на векторы трансляции обратной решетки, соединены вместе (рис. 5.1, б). В результате «приведения», т.е. соединения всех областей одной зоны, становится очевидным, что каждая зона совпадает с элементарной ячейкой обратной решетки, т.е. фактически с первой зоной Бриллюэна, а объемы всех зон Бриллюэна равны.

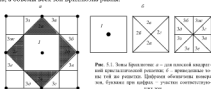


Рис. 5.1. Зоны Бриллюэна: а – для плоской квадратной кристаллической решетки; б – приведенная зона той же решетки. Цветная обложка повернута, буква Г при координат – узлы соответствующих зон

Первая зона Бриллюна для разных кристаллических решеток имеет форму правильного многогранника различной сложности (рис. 5.2). Объем обратного пространства, заключенный в первой зоне Бриллюна, равен $(2\pi)^3/V_0$, где V_0 – объем элементарной ячейки для решетки Браве. Эквивалентность состояний электрона в разных зонах Бриллюна позволяет ограничить рассмотрение движения электрона только пределами первой зоны Бриллюна. Понятие зон Бриллюна используют при описании электронной структуры твердых тел, в частности при определении Ферми-поверхности металлов.



Рис. 5.2. Первая зона Бриллюна для простой кубической (а), ОЦК (б) и ГЦК (с) кристаллической решеток

5.3. Поверхность и энергия Ферми

Поверхность Ферми (или ферми-поверхность) – энергетическая поверхность, ограничивающая в пространстве квазиимпульсов (\mathbf{p} -пространстве) область энергетических состояний, занятых электронами проводимости при $T = 0\text{K}$. Энергию, соответствующую ферми-поверхности, называют ферми-энергией, или уровнем Ферми. Смысл этих абстрактных понятий поясним на примере системы частиц «свободные электроны в металле», которая характеризуется наиболее простой формой ферми-поверхности – сферической.

Энергия свободных электронов в металле квантована (т.е. принимает определенные значения). Согласно принципу Паули, в состоянии с одинаковой энергией может находиться не более двух электронов с противоположно направленными спинами.

Принцип Паули позволяет объяснить распределение электронов в твердом теле по энергиям. При $T = 0\text{K}$ они располагаются на ступенях «энергетической лестницы» по два электрона на каждом уровне, начиная от самого низкого до самого высокого, который определяется числом имеющихся в твердом теле свободных электронов (рис. 5.3, а).

Если в металле имеется N свободных электронов, то минимальное число занятых электронами уровней будет $N/2$ (по два электрона с разными спинами на каждом уровне). В этом случае говорят, что электронный газ полностью «оворожден». Уровень энергии, который отделяет полно-

сты заполненные уровни от полностью не заполненных, называется уровнем Ферми, или энергией Ферми, и обозначается E_F .

Повышение температуры ($T > 0$ К) оказывает влияние только на электроны, которые находятся вблизи уровня Ферми. Они возбуждаются и переходят в более высокие незанятые энергетические состояния (рис. 5.3, б), и «вырождение» электронного газа постепенно снимается.



Рис. 5.3. Схема распределения электронов в твердом теле по энергетическим уровням при $T = 0$ К (а) и $T > 0$ К (б). Максимальная энергия занятых направлений спина электронов, E_F — уровень Ферми

Если занятые электронные состояния описывать точками в k -пространстве, то для системы из N свободных электронов массой m эти заполненные состояния образуют сферическую область радиусом k_F . Радиус k_F сферы, называемой сферой Ферми, определяется из соотношения

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}. \quad (5.12)$$

Энергия E_F , соответствующая поверхности этой сферы, является энергией Ферми, а поверхность сферы Ферми, отделяющей в k -пространстве заполненные состояния от незаполненных, называют *поверхностью Ферми*.

Поверхность Ферми — одно из фундаментальных понятий современной теории металлов. Каждый металл характеризуется своей ферми-поверхностью, и в общем случае она не является сферической. Геометрические характеристики ферми-поверхности (форма, кривизна, площадь сечений и т.д.) связаны с физическими свойствами металлов, что позволяет строить ферми-поверхности по экспериментальным данным.

Понятие о ферми-энергии используют в физике твердого тела, в ядерной и астрофизике. Величина энергии Ферми существенно зависит от физических свойств системы. Так, в металлах она обычно составляет единицы электронвольт, в полупроводниках — тысячные доли эВ, а в звездах может достигать сотен эВ.

5.4. Энергетический спектр электронов в кристалле

Зонная теория твердых тел является квантовой теорией энергетического спектра электронов в кристалле. Согласно этой теории, электронный спектр состоит из чередующихся зон (полос) разрешенных и запрещенных энергий.

В основе зонной теории лежит так называемое *одноэлектронное приближение*, которое базируется на следующих упрощениях:

- 1) атомные ядра в узлах идеальной кристаллической решетки неподвижны, их масса велика по сравнению с массой электронов;
- 2) электрон движется в поле периодического потенциала $U(r)$ решетки, которое складывается из полей, создаваемых ядрами и всеми остальными электронами;
- 3) периодическое поле обладает трансляционной инвариантностью. *Инвариантность* – фундаментальное физическое понятие, неизменность какой-либо величины при изменении физических условий или по отношению к преобразованиям координат и времени. Трансляционная инвариантность поля кристаллической решетки – это неизменность потенциала решетки в точках, находящихся вдоль прямой на расстояниях, пропорциональных периоду решетки a . Условия инвариантности

$$U(r + na) = U(r), \quad (5.13)$$

где r – пространственная координата произвольно выбранной точки в кристалле; a – период решетки; n – целое число.

В такой модели для волновой функции ψ электрона в решетке выполняется теорема Блоха (5.5). Это означает, что волновая функция свободного электрона $\psi_0(r)$ имеет амплитуду, которая промодулирована (изменяется в пространстве) с периодом, равным периоду решетки.

5.4.1. Одномерная модель электронных зон

Спектр, т.е. совокупность всех значений энергии электронов, можно определить, подставляя волновую функцию в виде (5.5) в стационарное уравнение Шрёдингера (5.4, а) и вводя те или иные граничные условия и упрощения. Так, в одномерной модели *Кронига–Ленна* (R. Kronig, W.G. Penney – немцев и английский физика, 1931) периодический потенциал кристаллической решетки $U(x)$ аппроксимируют периодической последовательностью прямоугольных потенциальных ям глубиной U_0 и шириной a , разделенных потенциальными барьерами шириной b , так что постоянная решетки равна $a + b$ (рис. 5.4). Модель Кронига–Ленна позволяет получить точное аналитическое решение уравнения Шрёдингера для движения электрона в периодическом поле и наглядно иллюстрирует механизм возникновения энергетических зон в кристалле.

Решение уравнения Шрёдингера дает энергетический спектр электронов в виде серии полос разрешенных энергий $E_n(k)$ (n – номера разрешенных зон, разделенных полосами запрещенных энергий). На рис. 5.5 показаны зависимости $E(k)$ для электрона, находящегося в одномерной решетке ($d = 3$, т.е. показаны три первые энергетические зоны. Видно,



Рис. 5.4. Отображение периодической потенциал $U(x)$ в виде функции Кронекера-Дельта

что в пределах каждой зоны для всех k , отличающихся на $\frac{2\pi}{a}$ (a – период решетки, n – целое число), энергия одна и та же. Интервал значений k от $-\frac{\pi}{a}$ до $\frac{\pi}{a}$ представляет собой первую зону Бриллюэна, два отрезка от $-\frac{2\pi}{a}$ до $-\frac{\pi}{a}$ и от $\frac{\pi}{a}$ до $\frac{2\pi}{a}$ – вторую зону Бриллюэна и т.д. Значения энергии электрона в любой энергетической зоне можно получить, изменяя k в пределах первой зоны Бриллюэна. Значения E в разных полосах разрешенных энергий можно сопоставить, «приведя» их в первую зону. Такой способ изображения $E(k)$, иллюстрируемый рис. 5.5, б, получил название *слема* (приведенный вид, в отличие от зависимости, показанной на рис. 5.5, а и называемой *периодической зонной слемой*).

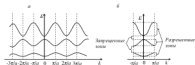


Рис. 5.5. Зависимости $E(k)$ для электрона в одномерной решетке: а – периодическая зонная слема; б – слема приведенных зон. Кривые соответствуют полосам разрешенных энергий

Другой способ описания структуры энергетической зоны основан на *законе дисперсии*, т.е. зависимости энергии электрона от его квазиимпульса $E(\mathbf{p})$. Если зафиксировать координаты p_x и p_y квазиимпульса, то зависимость $E(p_z)$ представляет собой дисперсионную кривую на плоскости (рис. 5.6), характеризующую уровни энергии в разрешенных энергетических зонах. Повторяя эту операцию для $E(p_x)$ и $E(p_y)$, получают набор дисперсионных кривых, полностью характеризующих функцию $E(\mathbf{p})$.

Зонная структура в трехмерном измерении может быть значительно сложнее, чем в рассмотренной выше одномерной модели. Зависимости $E(k)$ в трехмерном кристалле могут отличаться для разных направлений в зоне Бриллюэна. Это обусловлено тем, что трехмерный периодический потенциал $U(r)$, зависящий от структуры кристалла, в различных направлениях не одинаков. Следствием этого может быть перекрытие разрешенных зон, что для рассмотренной одномерной модели невозможно.



Рис. 5.6. Дисперсионные кривые $E(p)$ и $E_n(p)$ энергетического спектра электрона при фиксированных p_y и p_z ; E_c — дно $(n-1)$ -й зоны (зоны проводимости); E_v — потолок n -й зоны (валентной зоны); E_F — уровень запрещенной зоны; затененные области — уровни, занятые электронами в данном

5.4.2. Заполнение зон электронами в идеальном кристалле

Зонная структура энергетического спектра электронов возникает в кристалле, образованном из N атомов, потому что каждый из них в свободном состоянии обладает дискретным электронным энергетическим спектром (см. 1.1.5). Кристалл можно трактовать как гигантскую молекулу, в которой электроны всех атомов обобществлены и которую следует рассматривать как единую квантово-механическую систему. В ней происходят квантовые переходы между уровнями энергии атомов, из которых состоит кристалл. Эти переходы связаны с изменением энергетического состояния электронов. Электронные уровни атомов образуют энергетические зоны. Если в каждом атоме Z электронов, то полное число электронов в кристалле равно NZ , и они занимают уровни в разрешенных зонах, начиная с нижних и заполняя более высокие. Нижние зоны целиком заполнены электронами внутренних оболочек атомов.

Физические свойства кристаллов определяются в основном электронами верхних разрешенных зон. Энергетический интервал E_g (рис. 5.6) между «дном» E_c (минимум энергии) самой верхней содержащей электроны зоны и «потолком» E_v (максимум энергии) соседней нижней целиком заполненной зоны называется запрещенной зоной. Ниже по шкале энергии может быть еще несколько запрещенных и разрешенных зон. Зона, заполненная электронами частично (может стать пустой при $T = 0$ К), называется зоной проводимости. Самая верхняя зона, целиком заполненная электронами даже при $T = 0$ К, называется валентной зоной.

Кристаллы, у которых нижние зоны (в том числе валентная) полностью заполнены электронами, а зона проводимости пуста, являются диэлектриками или полупроводниками (рис. 5.7). Вещества с широкой запрещенной зоной, разделяющей валентную зону и зону проводимости ($E_g > 2-3$ эВ), условно относят к диэлектрикам, а вещества с более узкой запрещенной зоной ($E_g < 2-3$ эВ) – к полупроводникам.

Необходимым условием электрической проводимости твердого тела является наличие в зоне проводимости свободных энергетических уровней, на которые под действием внешнего электрического поля могли бы перейти электроны. Если зона проводимости заполнена частично и содержит свободные верхние уровни, твердое тело будет проводником. Металлы – это кристаллы с частично заполненной зоной проводимости. Проводниками являются также полуметаллы, у которых имеется перекрытие зон с образованием гибридной зоны, причем нижняя зона заполнена, а верхняя пуста, но перекрывается нижней (рис. 5.7, *г*).

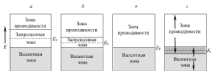


Рис. 5.7. Схема энергетических зон в диэлектриках (а), полупроводниках (б), металлах (в) и полуметаллах (г). E_g – уровень Ферми

Большинство металлов состоит из атомов с не полностью заполненными наружными электронными оболочками. Например, одиннадцать электронов в атоме Na распределены по состояниям следующим образом: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. При объединении N атомов в кристалл энергетические уровни атомов группируются в зоны. Электроны внутренних оболочек атома полностью заполняют зоны, образованные из уровней $1s$ -, $2s$ - и $2p$ -оболочек. Зону проводимости образуют электроны в $3s$ -состоянии. В ней имеется $2N$ энергетических состояний, в которых находится N электронов из $3s$ -оболочки. Таким образом, в кристалле натрия зона проводимости заполнена лишь наполовину.

Кристаллы, составленные из атомов или ионов с полностью заполненными оболочками, обычно являются диэлектриками или полупроводниками. Например, щелочно-галогенные кристаллы типа NaCl, у которых все s -электроны катиона переходят на p -оболочку аниона, полностью запол-

ния ее, – диэлектрика. Однако многие из таких кристаллов в результате перекрытия зон приобретают свойства металлов. Типичный пример металла с подобной зонной структурой – магний. У каждого атома Mg ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$) в валентной оболочке имеются два электрона. В кристалле магния валентные электроны полностью заполняют $3s$ -зону. Однако эта зона перекрывается со следующей разрешенной зоной, образованной из $3p$ -уровней.

В полупроводниках при $T > 0$ К заметное число электронов перебрасывается в зону проводимости. При температурах, близких к абсолютному нулю, любой полупроводник становится хорошим диэлектриком. Таким образом, между металлами и диэлектриками существует принципиальное различие, а между диэлектриками и полупроводниками – только количественное. В табл. 5.2 приведены значения ширины запрещенной зоны для некоторых диэлектриков и полупроводников.

Таблица 5.2. Ширина запрещенной зоны в кристаллах

Кристалл	Al_2O_3	C (алмаз)	BN	GaAs	Si	Ge	InSb
E_g , эВ	7,0	5,2	4,6	1,43	1,08	0,66	0,17

Электронная структура атомов, образующих твердое тело, – не единственный фактор, обуславливающий различие в заполнении зон. Степень заполнения энергетических зон зависит также от структуры кристалла и природы химической связи. Так, например, углерод в структуре алмаза – диэлектрик, а углерод в структуре графита обладает свойствами проводника.

При $T = 0$ К уровень Ферми E_F определяет границу между заполненными и незаполненными электронными уровнями энергии. В чистых веществах – полупроводниках и диэлектриках E_F находится в запрещенной зоне, разделяющей валентную зону и зону проводимости, а в металлах и полуметаллах – в разрешенной зоне (рис. 5.7). При повышении температуры в полупроводниках и диэлектриках электроны переходят из валентной зоны в зону проводимости, образуя пустые места в валентной зоне, называемые дырками. Движение носителей заряда в валентной зоне обычно описывают как движение дырок. Каждой дырке приписывают заряд и волновой вектор, равные с обратным знаком заряду и волновому вектору отсутствующего электрона.

При $T > 0$ К степень заполнения электронами состояния с энергией E характеризуется ферми-распределением, или *формулой распределения Ферми-Дирака* (P.A.M. Dirac – английской физик, один из создателей квантовой механики, Нобелевская премия 1933 г.), описывающей распределение по энергетическим уровням фермионов (частиц с полуцелым спином) при условии, что взаимодействие между ними слабое и им можно пренебречь:

$$f_{j}(E) = \left[\exp\left(\frac{E - E_{F}}{kT}\right) + 1 \right]^{-1}. \quad (5.14)$$

График функции (5.14) при различных T изображен на рис. 5.8. Как видно из рисунка, кривая распределения в виде ступеньки при $T = 0$ К с повышением температуры изменяется вблизи $E = E_{F}$, т.е. появляется вероятность заселения электронами состояний, находящихся выше E_{F} .

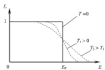


Рис. 5.8. Сглаживание распределения электронов по энергиям в кристалле при различных температурах

Вероятность заполнения дырочных состояний описывают аналогичной функцией Ферми для дырок:

$$f_{j}(E) = 1 - f_{j}(E) = \left[\exp\left(\frac{E + E_{F}}{kT}\right) + 1 \right]^{-1}. \quad (5.15)$$

В полуметаллах движение носителей заряда в шпаклей из перекрывающихся зон также описывают как движение дырок.

5.4.3. Эффективная масса электрона

Закономерности движения свободного электрона и его движения в кристаллической решетке различны. В кристалле электрон находится в периодическом поле решетки и приобретает физические свойства, отличающие его от классической частицы. Однако в ряде случаев движение электронов в кристалле может быть описано как движение свободного электрона, на который действует только сила F (по закону Ньютона), но имеющей массу, отличную от массы свободного электрона.

Пусть на кристалл наложено внешнее электрическое поле напряженностью E_0 . Оно действует на электрон в кристалле так же, как на свободный электрон, с силой $F = -eE_0$, направленной против поля. Кроме нее на электрон действуют значительные внутренние силы, создаваемые периодическим полем решетки. Движение электрона в кристалле можно описать

с помощью волнового пакета бловских функций (5.6). Средняя скорость движения электрона равна групповой скорости распространения волн

$$v = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}, \quad (5.16)$$

где ω – частота волны; k – волновой вектор; $E = \hbar\omega$ – энергия электрона.

За время dt внешняя сила F совершает работу, которая идет на приращение энергии электрона:

$$dE = v dt F = \frac{F}{\hbar} \frac{dE}{dk} dt. \quad (5.17)$$

Отсюда

$$F = \hbar \frac{dk}{dt}. \quad (5.18)$$

Продифференцировав выражение (5.16) для скорости волн v по времени, получим ускорение электрона

$$a = \frac{dv}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left(\frac{dE}{dk} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{dk^2} \frac{dk}{dt}. \quad (5.19)$$

Подставим сюда $\frac{dk}{dt}$ из формулы (5.18) и получим

$$a = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} F, \text{ или } F = \hbar^2 \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1} a. \quad (5.20)$$

Уравнение (5.20) связывает ускорение электрона с внешней силой $F = -eE_0$.

Если предположить, что величина $\hbar^2 \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1}$ имеет смысл массы, то уравнение (5.20) приобретает вид второго закона Ньютона $F = m^* a$, где

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1}. \quad (5.21)$$

Величина m^* , имеющая размерность массы и характеризующая динамические свойства квазичастиц, получила название *эффективной массы* электрона. Эффективная масса отражает влияние поля решетки на движение электрона в кристалле под действием внешней силы. Из (5.20) следует, что электрон в периодическом поле кристаллической решетки движется под действием внешней силы так, как двигался бы свободный электрон под действием этой силы, если бы он обладал массой m^* .

Эффективная масса не является массой в ее обычном понимании, т.е. она не определяет ни гравитационные, ни инерционные свойства электрона. Она является лишь коэффициентом в уравнении движения (5.20) и отражает меру взаимодействия электрона с кристаллической решеткой. По

величину эффективная масса может быть как больше, так и меньше массы свободного электрона (табл. 5.3), а по знаку – как положительной, так и отрицательной (рис. 5.9).

Таблица 5.3. Эффективные массы электронов в кристалле Ферми для некоторых металлов

Металл	m^*/m_0	E_c , эВ	Металл	m^*/m_0	E_c , эВ
Be	1,6	12,0	K	1,10	3,9
Cu	1,4	3,0	Co	1,00	7,0
Ki	1,2	3,7	Al	0,97	11,0
Na	1,2	2,5	Zn	0,85	11,0

На рис. 5.9 приведены зависимости $E(k)$, $v(k)$ и $m^*(k)$ для одной из зон Бриллюна (см. рис. 5.5, б). Минимум энергии соответствует центру зоны

($k = 0$, дно зоны), а максимум – ее границе ($k = \pm \frac{\pi}{a}$, потолок зоны). При

небольших значениях волнового числа k , пока кривая $E(k)$ остается параболой, скорость движения электрона растет с ростом k , а эффективная масса остается практически постоянной и равной массе покоя электрона. В точке A (точка перегиба зависимости $E(k)$) первая производная энергии по волновому числу

$\frac{dE}{dk}$ максимальна, а вторая производная об-

ращается в нуль. Поэтому при $k = k_A$ скорость движения электрона (5.16) максимальна, а эффективная масса m^* (5.21) становится неопределенной. При значениях k , близких к границе зоны Бриллюна, электроны обладают отрицательной эффективной массой. Это означает, что ускорение электрона направлено против внешней силы. Такой результат является следствием брэгговского отражения электрона от поверхности кристалла (см. 13.2.3). В точке $k = \pm \frac{\pi}{a}$ движение электрона соответствует уже не бегущей, а стоячей волне и его скорость $v = 0$.

Состояния с $m^* < 0$ обычно расположены вблизи «потолока» валентной зоны полупроводников, так называемые акцепторные уровни (см. 5.4.4 и 9.4.2). Для электронов с отрицательной эффективной массой удобным является ввести в рассмотрение поня-

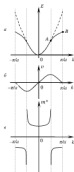


Рис. 5.9. Зависимость энергии (а), скорости (б) и эффективной массы электрона (в) от волнового числа. Потенциал – зависимость $E(k)$ для свободного электрона (формула (5.3a))

тие дырки как квазичастицы с положительной эффективной массой и положительным электрическим зарядом. Если в валентной зоне все уровни, кроме одного, заняты электронами, валентное состояние близкое потолка зоны является дыркой. Под действием внешнего поля на это вакантное состояние перейдет электрон с более низкого энергетического уровня, а дырка опустится. Затем дырку займет следующий электрон и т.д. В результате дырка будет смещаться вниз по энергетической шкале. Таким образом, ток в кристаллах может быть обусловлен не только электронами в зоне проводимости, но и положительно заряженными дырками в валентной зоне. Дырочная проводимость наиболее характерна для полупроводников.

В анизотропных кристаллах кривизна зависимости $E(\mathbf{k})$ во многих точках \mathbf{k} -пространства неодинакова в разных направлениях. В этом случае имеет место анизотропия эффективной массы, т.е. величина m^* является тензором. Так, в германии наибольшая величина анизотропии эффективной массы в зоне проводимости составляет $m^* = 1,6m$ в направлении (111) и 0,08 m в перпендикулярном направлении, где m – масса свободного электрона.

Понятие эффективной массы обобщают на другие типы квазичастиц (фононы, фотоны, экситоны и др.).

5.4.4. Примесные уровни и поверхностные состояния

Приведенные в 5.4.2 закономерности касаются распределения электронов по энергиям в кристаллах, имеющих идеальную периодичность. Однако все твердые тела содержат дефекты и примеси. Присутствие в кристалле атома примеси или дефекта структуры приводит к тому, что на периодический потенциал решетки $U(r)$ накладывается достаточно сильное возмущение $U_0 = U(r_0)$, локализованное в малой области объемом V_0 с центром в точке r_0 , где расположен примесный атом или дефект. В этом случае одноэлектронное уравнение Шрёдингера (5.4, а) принимает вид

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(r) + U(r_0) \right] \psi(r) = E\psi(r). \quad (5.22)$$

Рассчитать положение уровней примесей или дефектов, даже если известен вид возмущения U_0 , практически невозможно, так как неизвестна точная функция $U(r)$. Однако, пользуясь понятием эффективной массы, уравнение (5.22) можно переписать в виде

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \Delta + U(r_0) \right] \psi(r) = E\psi(r). \quad (5.23)$$

Здесь отсутствует периодический потенциал, а заменившаяся эффективная масса электрона m^* может быть определена экспериментально.

Решая уравнение (5.23), находят разрешенные значения энергии электрона. Наложение на потенциал $U(r)$ возмущения приводит к смещению энергетических уровней электронов из разрешенных зон в запрещенную. На рис. 5.10 этот эффект схематически показан в виде отклонения уровней энергии от прямолинейности. При $U_0V_0 > 0$ уровень, соответствующий потоку разрешенной зоны, поднимается вверх, а все остальные уровни практически не меняют своего положения. Если $U_0V_0 < 0$, то уровень минимальной энергии опускается вниз. Таким образом, в запрещенной зоне появляются локализованные разрешенные уровни E_{d1} и E_{d2} , возникшие из-за наличия примесей или дефектов. Уровни E_{d1} , расположенные ниже дна зоны проводимости, называются донорными, а уровни E_{d2} выше потолка валентной зоны – акцепторными (см. также 9.4).

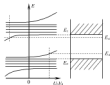


Рис. 5.10. Образование локализованных разрешенных уровней в запрещенной зоне кристалла под действием возмущения

Заполнение примесных уровней также определяется функцией распределения (5.14). В металлах, имеющих большое число свободных электронов, переходы носителей заряда с примесных уровней в зоны энергетического спектра не играют заметной роли. В полупроводниках и диэлектриках концентрация носителей заряда при не очень высоких температурах определяется числом электронов, перешедших с донорных уровней в зону проводимости, или числом электронов валентной зоны, захваченных акцепторами с образованием дырок.

Расстояние от примесного уровня до ближайшей разрешенной зоны может быть мало или сравнимо с шириной запрещенной зоны. В зависимости от этого различают *мелкие* и *глубокие* примесные уровни.

Мелкие уровни, образованные примесями *замещения* (замещение атома кристалла примесным атомом), являются донорными, если валентность примесного атома больше валентности основного элемента на единицу, и акцепторными при обратном соотношении. Например, примесные атомы As (V группа периодической системы Менделеева) образуют в кристаллах Ge (IV группа) донорные уровни, а примесные атомы В (III группа) образуют в том же Ge акцепторные примесные уровни.

Глубокие примесные уровни обычно образуются при замещении атомов основного вещества атомами, отличающимися по валентности более чем на ± 1 . Такие примеси иногда способны создавать несколько уровней, соответствующих различным зарядовым состояниям образовавшихся примесных ионов. Например, атомы меди в решетке германия создают три примесных уровня, соответствующих ионам Cu^{+} , Cu^{2+} и Cu^{3+} . Глубокие примесные уровни, образуемые разными ионами одного элемента, могут быть как донорными, так и акцепторными.

В случае *примесей междоузлия* (дополнительный атом в междоузлии) донорная или акцепторная природа примесных уровней не зависит от валентности элементов, а определяется величиной их электроотрицательности (см. 1.2.1). Если электроотрицательность примесных атомов больше, чем основных атомов решетки, то примесный уровень является акцепторным, в обратном случае – донорным. Одно и та же примесь может быть источником донорных уровней при замещении и акцепторных при внедрении (например, кислород в кремнии) либо наоборот.

Наряду с объемными уровнями в любом кристалле имеются электронные состояния, локализованные вблизи его поверхности, – *поверхностные состояния*. Различают *собственные* и *несобственные* поверхностные состояния. Собственные возникают вследствие обрыва кристаллической решетки на границе кристалла, несобственные локализованы на примесях или дефектах, находящихся на поверхности кристалла, например в слое оксида, покрывающем кристалл. Собственные поверхностные состояния образуют разрешенные энергетические зоны, которые разделены запрещенными зонами, причем поверхностные разрешенные зоны могут располагаться в области энергий, соответствующих как запрещенным, так и разрешенным объемным энергетическим зонам.

На возможность существования поверхностных состояний впервые (1932 г.) указал И.Е. Тамм (советский физик-теоретик, лауреат Нобелевской премии, 1958 г.). Поэтому собственные поверхностные состояния называются *таммовскими* (или *уровнями Тамма*). И.Е. Тамм определил электронный спектр ограниченной одномерной решетки, состоящей из прямоугольных потенциальных ям, разделенных прямоугольными барьерами. В отличие от модели Кронига–Пенни (см. 5.4.1) зависимость $U(x)$ в модели Тамма является периодической с периодом решетки внутри кристалла (т.е. в направлении $x > 0$), а вне кристалла ($x < 0$) $U(x) = U_0$ (рис. 5.11). Плоскость $x = 0$ соответствует поверхности кристалла, U_0 – потенциальная энергия электрона у поверхности. Появление таммовских состояний вызвано разной высотой потенциальных барьеров в объеме и на поверхности кристалла.



Рис. 5.11. Потенциальная энергия электронов в одномерной ограниченной системе атомов внутри кристалла

В кристаллических веществах тимолевские состояния соответствуют ненасыщенным валентным связям поверхностных атомов. Обрыв этих связей обуславливает перестройку (*реконструкцию*) поверхности кристалла, т.е. смещение поверхностных атомов в плоскостях, касательной к поверхности и расположенной по нормали к ней. В поверхностном слое кристалла образуются структуры с периодом, равным нескольким периодам объемной решетки. Степень реконструкции поверхностного слоя зависит от кристаллографической ориентации поверхности, условий ее возникновения (например, от температуры отжига), а также от вида и концентрации адсорбированной примеси или наличия на поверхности кристалла оксидного слоя.

Несобственные поверхностные уровни электронов в кристалле связаны с наличием дефектов и чужеродных атомов на поверхности. Адсорбция чужеродных атомов или оксиды на поверхности кристалла изменяют спектр поверхностных состояний и, в частности, приводит к исчезновению собственных поверхностных состояний в области запрещенных зон у полупроводников и появлению в этой области несобственных поверхностных состояний.

Для экспериментального изучения собственных поверхностных состояний используют поверхности кристаллов, полученные скачком в высоком вакууме или жидком гелии, очищенные бомбардировкой ионами инертных газов с последующим отжигом в вакууме, а также пленки, получаемые методом молекулярной эпитаксии. Плотность поверхностных уровней в кристалле определяется числом одномерных цепочек атомов, выходящих на единицу площади поверхности кристалла. Она достигает $10^5 - 10^6 \text{ см}^{-2}$.

Поверхностные состояния обнаружены у многих металлов, полупроводников и диэлектриков. Поверхностные состояния, находящиеся в запрещенных зонах полупроводников, существенно влияют на электрические свойства последних: концентрацию и подвижность электронов в приграничных слоях, работу выхода полупроводника, поверхностную рекомбинацию электронов и т.д.

5.5. Энергетический спектр некристаллических твердых тел

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что, несмотря на отсутствие дальнего порядка в некристаллических твердых телах, отдельные положения зонной теории могут быть применимы для их описания. Однако в отличие от кристалла рассеяние носителей заряда в неперiodическом поле некристаллического твердого тела столь интенсивно, что квазиимпульс \mathbf{p} – векторная характеристика состояния квазичастицы – в неперiodической среде не сохраняет признаков закономерного изменения даже приближенно. В связи с этим теряет смысл представление о законе дисперсии как функциональной зависимости между энергией и квазиимпульсом $E = \mathcal{E}(\mathbf{p})$. Это значит, что при описании неупорядоченных твердых тел не «работают» понятия энергии Ферми и зоны Бриллюэна. Единственное понятие, однако пригодное для описания свойств кристаллических и некристаллических веществ, – это плотность состояний $N(E)$.

5.5.1. Плотность состояний

Плотность состояний – число возможных физических неэквивалентных состояний системы частиц в малом интервале энергии E , отнесенное к ширине интервала ΔE :

$$N(E) = \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \Delta N(E) / \Delta E = dN(E) / dE, \quad (5.24)$$

где $\Delta N(E)$ – число состояний с энергией между E и $E + \Delta E$. Величина $dN(E) = N(E)dE$ представляет собой число состояний в единичном объеме твердого тела, в которых может находиться электрон с заданным спином и с энергией в интервале от E до $E + dE$. В некристаллических твердых телах, так же как и в кристаллах, состояния могут быть свободны или заняты электронами, а число занятых состояний в единичном объеме вещества есть произведение $N(E)dE$, где $f(E)$ – функция распределения Ферми–Дирака (5.14).

Для кристаллического твердого тела, обладающего идеальной периодичностью, плотность состояний на краях зон резко уменьшается до нуля (рис. 5.12, а). Кроме того, следствием периодичности поля кристалла является то, что состояния не локализованы в пространстве, т.е. волновая функция электрона распространяется по всей решетке. Локальные нарушения периодичности, связанные с введением в кристалл атомов примесей или дефектов, приводят к появлению отдельных разрешенных состояний в запрещенной зоне (см. 5.4.4). В отличие от «зонных» состояний эти состояния локализованы в пространстве. Волновая функция электрона, находящегося в области одного из примесных центров, не «разливается» по другому центру, а экспоненциально сходает до нуля, т.е. остается локализованной.

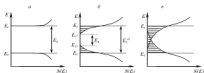


Рис. 5.12. Плотности состояний в энергетическом спектре кристалла (а) и аморфных тел (б, в). Области локализованных состояний заштрихованы. E_1 и E_2 – границы областей с ненулевыми плотностями состояний

Анализ электронных свойств неупорядоченных твердых тел показал, что благодаря существованию ближнего порядка возможно их приближенное описание в терминах, разрешенных и запрещенных энергетических зон. В некристаллических телах локализованные электронные состояния возникают в запрещенной зоне. Их плотность не обращается в нуль на границе разрешенных зон, а монотонно убывает в глубь запрещенной зоны, образуя «хвосты» плотности состояний (рис. 5.12, б, в).

Представление о возможности локализации частиц и квазичастиц в неупорядоченных системах было впервые предложено в 1958 г. Ф.У. Андерсоном (Ph.W. Anderson – американский физик, лауреат Нобелевской премии 1977 г.). С его именем и именем Н.Ф. Мота (N.F. Mott – английский физик лауреат Нобелевской премии совместно с Андерсоном) связано введение этих понятий в физику полупроводников, обусловившее дальнейшее развитие теории неупорядоченных систем.

Ф. Андерсон решил уравнение Шрёдингера для электрона в поле неупорядоченного потенциала $U(r)$. Оказалось, что при достаточно больших флуктуациях ΔU все электронные состояния являются локализованными (отсюда название локализованных состояний – флуктуационные). Н. Мотт постулировал, что существует критическое значение энергии E_c в зоне проводимости некристаллических тел, разделяющее локализованные и не локализованные состояния. Аналогичное значение энергии E_v существует в валентной зоне.

В зависимости от природы некристаллического вещества возможны два вида распределения плотности состояний на энергии: 1) флуктуационные состояния, имеющие точные границы E_{c1} и E_{c2} (рис. 5.12, б); 2) спектры флуктуационных состояний накладываются друг на друга (рис. 5.12, в). Очевидно, что в первом случае представление о запрещенной зоне сохраняет точный смысл: имеется область энергий $E_{c1} - E_{c2}$, где плотность состояний равна нулю. Таким энергетическим спектром обладает ряд оптически прозрачных некристаллических веществ. Во втором случае

весь энергетический интервал $E_c - E_v$ занят дискретными уровнями, т.е. запрещенная зона в том смысле, как она трактуется для кристаллических тел, здесь отсутствует. Тем не менее область $E_c - E_v$ принципиально отличается от разрешенных зон. Электроны, локализованные в этой зоне, могут участвовать в переносе заряда только путем перескоков. При $T \rightarrow 0$ К вероятность последних стремится к нулю, так что их вклад в электропроводность полностью исчезает. Поэтому область энергий, занятую локализованными состояниями, называют также запрещенной зоной.

Для обозначения этого интервала энергий используют еще один термин – «зона подвижности». Он обусловлен существованием локализованных и нелокализованных состояний, на которых подвижность электронов сильно отличается. При $E > E_c$ перенос зарядов осуществляется по нелокализованным состояниям, и подвижность электронов возрастает на несколько порядков. Резкие границы между этими состояниями E_c и E_v называют краями подвижности, а расстояние между ними – запрещенной зоной, или зоной подвижности E_g . Термины «зона проводимости» и «валентная зона» также используют в физике некристаллических веществ. Их относят к областям энергий, занятым нелокализованными состояниями электронов и дырок.



Рис. 5.13. Плотность состояний в некристаллическом теле при наличии примесных или дефектных структур. Область локализованных состояний запрещенной зоны

Наряду с флуктуационными состояниями в энергетических зонах некристаллических тел могут существовать локализованные состояния, связанные с примесными атомами и дефектами структуры. При их наличии плотность состояний $N(E)$ монотонно зависит от энергии частиц. Максимум плотности локализованных состояний, связанных с дефектами структуры, расположен обычно вблизи середины щели подвижности (рис. 5.13). При высокой плотности локализованных состояний уровень Ферми E_F расположен в зоне состояний, обусловленных дефектами.

Рассмотренные представления позволяют перенести представления зонной теории (см. 5.4.2) на некристаллические металлы, полупроводники и диэлектрики. Если уровень Ферми лежит в области нелокализованных состояний, то вещество представляет собой металл. Его сопротивление при $T \rightarrow 0$ К приближается к некоторому конечному значению. Если же уровень Ферми при низких температурах находится в интервале энергий, занятом локализованными состояниями, то твердое тело представляет собой полупроводник или диэлектрик. Здесь возможны два механизма переноса носителей заряда: 1) по нелокализованным состояниям, если электроны возбуждены и перешли из локализованных состояний в нелокали-

зованные; 2) путем «перескоков» электронов (дырок) из одного локализованного состояния в другое (прыжковая проводимость).

Таким образом, плотность состояний является основной характеристикой энергетического спектра неупорядоченных систем (жидкостей, стекол, аморфных веществ и др.). Плотность состояний можно определить экспериментально, например, по фотоэлектронной эмиссии (см. 11.2.4). Информация о плотности состояний важна при определении термодинамических характеристик твердых тел (теплоемкости, магнитной восприимчивости и др.), задаваемых интегралами по энергии от соответствующих микроскопических величин, умноженных на функцию распределения и плотность состояний. Плотность состояний влияет на кинетические характеристики твердых тел (электропроводность, теплопроводность и др.). Так, для электронов в металлах плотность состояний определяет положение и форму поверхности Ферми ME_F , для полупроводников – положение двух зон проводимости и потолка валентной зоны.

5.5.2. Границы применимости зонной теории

Зонная теория твердых тел исходит из следующих предположений:

- а) потенциал кристаллической решетки строго периодичен;
- б) взаимодействие между свободными электронами может быть описано с помощью одноэлектронного самосогласованного потенциала (одноэлектронное приближение);
- в) взаимодействие электронов с фонанами слабое и может быть рассмотрено в рамках теории возмущений, которая описывает взаимодействие носителей заряда в твердых телах с колебаниями кристаллической решетки – фонанами.

Условие а) не выполняется в неупорядоченных системах, т.е. в конденсированных веществах, у которых отсутствует дальний порядок (жидкие, аморфные и стеклообразные вещества, а также твердые растворы). Однако размытие атомных уровней связано с перекрытием волновых функций соседних атомов, поэтому и в неупорядоченных средах образуются разрешенные зоны и квазиразрешенные зоны с резко возросшей плотностью электронных состояний.

В аморфном твердом теле спектр энергий электронов можно разделить на две области, в которых подвижность электронов $\mu \gg 0$ (не локализованные, или проводящие, состояния) и $\mu = 0$ (локализованные, или непроводящие, состояния). Граница между этими областями является порогом подвижности (см. 5.5.1). Так, в аморфных полупроводниках локализованы электронные состояния, лежащие в запрещенной зоне, где плотность состояний относительно мала. Электроны, входящие в локализованное состояние, могут переключить ток лишь путем «прыжков» из одного состояния в другое. При $T = 0$ К этот механизм не работает и электроны в локализованном состоянии вообще не могут создавать электрический

ток. При более высоких температурах электропроводность неупорядоченных конденсированных сред осуществляется путем теплого «заброса» электронов в состояния, лежащие выше порога подвижности. Если уровень Ферми расположен выше порога подвижности, т.е. в области локализованных состояний, то механизм проводимости таких веществ такой же, как у металлов (например, сильно легированных полупроводников).

Условие *б)* справедливо для полупроводников и диэлектриков с малым числом свободных электронов, когда взаимодействие между ними слабое и представляет собой межэлектронное (электрон-электронное) рассеяние – процесс, при котором происходит передача энергии и импульса от одного электрона к другому, но их суммарная энергия и импульс сохраняются.

В металлах, где число свободных электронов велико, их взаимодействие характеризуют с помощью так называемого самосогласованного одноэлектронного потенциала. В любой многоэлектронной системе в результате электрон-электронного взаимодействия возникают элементарные возмущения – квазичастицы. Это, во-первых, заряженные частицы – фермионы, с помощью которых описывают самосогласованное движение всей системы электронов, и, во-вторых, бозоны, не связанные с переносом заряда (плазмоны, спиновые волны и др.). В полупроводниках и диэлектриках в результате взаимодействия электрона зоны проводимости и дырки валентной зоны образуются связанные состояния – экситоны Ванье-Мотта (см. 3.3.2). В молекулярных кристаллах и диэлектриках возбужденные состояния атомов и молекул, перемещающиеся по кристаллу, образуют экситоны Френкеля. Волновая функция экситона удовлетворяет формуле (5.5), области разрешенных энергий экситона называются экситонными зонами.

Условие *в)* выполняется практически во всех металлах, где электрон-фононное взаимодействие ослаблено в результате экранирования свободными электронами, а также во многих полупроводниках. В полярных диэлектриках и полупроводниках с достаточно большой степенью ионной связи между частицами носители заряда, возмущив решетку, образуют автолокализованные состояния (автолокализация – возникновение сильной деформации кристаллической решетки вокруг квазичастицы, приводящее к ее локализации в потенциальной яме, созданной деформацией). Обычно автолокализованные состояния имеют малый радиус, размер области локализации сопоставим с постоянной решетки. Это полроны в оксидах переходных металлов, автолокализованные дырки в щелочно-галогенных кристаллах, экситоны в кристаллах инертных газов и т.д.

Свободные и автолокализованные состояния квазичастиц в кристалле сосуществуют. Они разделены энергетическим барьером, связанным с затратой энергии на образование потенциальной ямы, которая может «захватить» квазичастицу. Превращение свободных квазичастиц в автолока-

лованные происходит при низких температурах путем туннелирования (перехода) через автоионизационный барьер, при более высоких температурах – по механизму термоактивационных переходов.

* * *

Зонная теория – «сердце» квантовой теории твердых тел, объясняет физическую суть перемещений электронов в твердом теле. Ее основной результат достаточно прост: энергии электронов в твердом теле могут принимать определенные значения в пределах разрешенных зон, которые отделены друг от друга запрещенными зонами. Зонная теория представляет собой фундаментальный результат применения представлений квантовой механики в физике твердого тела, позволяющий вывести объяснение многим явлениям в русло классической физики.

Глава 6

ТЕРМОДИНАМИКА И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Зарождение термодинамики как науки о тепловых свойствах материалов систем связано с именем итальянского ученого Г. Галилея (G. Galilei), который ввел понятие температуры и сконструировал первый прибор, реагирующий на изменение температуры окружающей среды (1597 г.). Немецкий физик Г.Д. Фаренгейт (G.D. Fahrenheit, 1714 г.), француз Р. Реомюр (R. Réaumur, 1730 г.) и шведский физик А. Цельсий (A. Celsius, 1742 г.) создали температурные шкалы, с помощью которых градуировку термометра стали осуществлять по первичным воспроизводимым температурным точкам. В работах русского физика Г.В. Рихмана (1744 г.) формируется понятие теплоты. В 1770 г. шотландский химик Дж. Блэк (J. Black) ввел понятие теплотемкости, а французские ученые химик А. Лавуазье (A. Lavoisier) и физик и математик П. Лаплас (P. Laplace) в 1780 г. сконструировали калориметр и впервые экспериментально определили удельные теплотемкости ряда веществ.

В 1824 г. французский инженер Н. Карно (N.L.S. Carnot) установил принцип работы тепловых двигателей. Его соотечественник Б. Клапейрон (B. Clapeyron) развил метод бесконечно малых циклов (1834 г.). Немецкий естествоиспытатель врач Ю.Р. Майер (J.R. Mayer) сформулировал принцип сохранения энергии тепловой и механической энергии и теоретически вычислил термохимический эквивалент (1842 г.), который экспериментально определил английский физик Дж. П. Джоуль (J.P. Joule) в 1843 г. Впоследствии немецкий физик Р. Клаузиус (R. Clausius) и англичанин У. Томсон (W. Thomson – президент Лондонского королевского общества) развили теоретический аппарат термодинамики, в основу которого положены первое и второе начала термодинамики. Клаузиус дал определение энтропии (1854 г.) и сформулировал закон сохранения энтропии (1865 г.). Статистическую интерпретацию энтропии дал австрийский физик Л. Больцман (L. Boltzmann, 1872 г.). В 1873 г. американский физик-теоретик Дж. Гиббс (J.W. Gibbs) разработал метод термодинамических потенциалов, открыл общее условие равновесия гетерогенных систем – критерий фаз.

В 1860 г. Д.И. Менделеев предсказал существование критической точки системы жидкость–пар, которую экспериментально обнаружил английский химик Т. Эндрюс (T. Andrews, 1861 г.). Экспериментальные исследования в области низких температур позволили немецкому физику В. Нернсту (W. Nernst – лауреат Нобелевской премии 1920 г.)

сформулировать претре начало термодинамики (1906 г.). Связь между статистическими свойствами тела и его термодинамическими характеристиками была установлена в 1931 г. норвежцем Л. Осалстром (Л. Осалстрет, физик-теоретик, работавший в США, лауреат Нобелевской премии 1968 г.).

В XX в. ученые разных стран были выявлены многочисленные исследования термодинамики твердых тел, квантовых жидкостей и жидких кристаллов, в которых имеют место разнообразные фазовые переходы. Советский физик-теоретик лауреат Нобелевской премии (1962 г.) Л.Д. Ландау разработал общую теорию фазовых переходов (1935–1937), основанную на концепции спонтанного нарушения симметрии в структуре твердого тела.

6.1. Основные понятия

Термодинамика – раздел физики, изучающий наиболее общие свойства макроскопических (т.е. состоящих из большого числа частиц) систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, и процессы перехода между этими состояниями. Термодинамика строится на основе фундаментальных принципов (при началах термодинамики), которые являются обобщением многочисленных наблюдений и результатов экспериментов.

6.1.1. Термодинамическая система

Термодинамика изучает свойства термодинамических систем – макроскопических тел, которые могут взаимодействовать между собой и с внешней средой, т.е. обмениваться с ней энергией и веществом. Часть термодинамической системы, однородная по химическому составу и физическим свойствам и отделенная от других частей, имеющих иные свойства, границами раздела, называется фазой (см. также 1.3.1). На границах раздела происходит изменение свойств фазы. Термодинамическая система состоит из столь большого числа структурных частиц (атомов, молекул), что ее состояние можно характеризовать макроскопическими параметрами: плотностью, давлением, объемом, концентрацией вещества в системе и т.д.

В термодинамике рассматривают следующие термодинамические системы:

- закрытые, не обменивающиеся веществом с другими системами;
- открытые (диалюзные), не обменивающиеся с другими системами ни веществом, ни энергией; закрытые системы всегда содержат подсистемы, слабо взаимодействующие между собой;
- открытые, обменивающиеся веществом и энергией с другими системами;
- адиабатные, в которых отсутствует теплообмен с другими системами.

Термодинамическая система может быть *гомогенной*, т.е. физической однородной, состоящей из одной фазы, ее свойства – состав, плотность, давление и др. – изменяются в пространстве непрерывно, или *гетерогенной*, состоящей из нескольких фаз с разными физическими свойствами. В результате фазовых и химических превращений гомогенная термодинамическая система может стать гетерогенной и наоборот.

6.1.2. Термодинамическое равновесие

Состояние термодинамической системы, в которое она самопроизвольно приходит через достаточно большой промежуток времени в условиях изоляции от окружающей среды, называется *термодинамическим равновесием*. При термодинамическом равновесии в системе прекращаются все необратимые процессы, связанные с диссипацией энергии: теплопроводность, диффузия, химические реакции и др. Термодинамическое равновесие характеризуется равенством температуры, давления и других физических параметров всех фаз системы. Переход системы в термодинамическое равновесие называют *релаксацией*.

Тело в термодинамике называют *макроскопической системой*, имеющую ограниченный объем. Термодинамическое тело может состоять из нескольких фаз. *Процесс* в термодинамике – это изменение состояния тела с течением времени. Важнейшими характеристиками процесса являются начальное тело количество теплоты Q , а также совершаемая над ним работа A . Обе эти величины существенно зависят от хода процесса. *Необратимые процессы* могут самопроизвольно протекать только в одном определенном направлении. В результате этого в системе может произойти направленный пространственный перенос вещества (диффузия и термодиффузия). Систему, в которой произошли необратимые процессы, нельзя вернуть в исходное состояние без того, чтобы в окружающей среде не осталось каких-либо изменений. *Обратимым процессом* называют процесс, достаточно медленный для того, чтобы состояние тела в каждый момент времени можно было считать равновесным.

Замкнутая система по истечении достаточно большого промежутка времени всегда приходит в равновесное состояние. Равновесное состояние макроскопической системы однозначно определяется несколькими термодинамическими параметрами, или *параметрами состояния*. Это – физические величины, характеризующие состояние термодинамической системы: температура T , давление p , объем V , а также намагниченность, электрическая поляризация и др.

Для описания обратимого процесса используют ряд дифференциальных характеристик:

мелкоемкость

$$c = dQ/dT, \quad (6.1)$$

коэффициент теплового расширения

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (6.2)$$

коэффициент сжимаемости

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (6.3)$$

В состоянии термодинамического равновесия параметры системы не меняются со временем. Одно из условий термодинамического равновесия – механическое равновесие, при котором невозможны никакие макроскопические перемещения частей системы, но поступательное движение и вращение системы как целого допустимы. В отсутствие внешних полей и вращения системы условием ее механического равновесия является постоянство давления во всем объеме системы. Другое условие термодинамического равновесия – термическое (тепловое) равновесие системы, т.е. постоянство температуры в объеме системы. Температуры является количественной характеристикой теплового равновесия: температуры тел, находящихся в термодинамическом равновесии друг с другом, равны между собой. При взаимодействии двух тел, имеющих разную температуру, происходит процесс установления равновесия между ними, сопровождающийся теплопередачей.

Достаточные условия термодинамического равновесия системы (условия устойчивости) могут быть получены из второго начала термодинамики (см. 6.1.5). К ним относятся возрастание давления при уменьшении объема (при постоянной температуре) и положительное значение теплоемкости при постоянном давлении. В общем случае система находится в термодинамическом равновесии тогда, когда ее термодинамические потенциалы минимальны, а энтропия максимальна (см. 6.1.4).

6.1.3. Правило фаз Гиббса

В 1875 г. Дж. Гиббе установил закон термодинамики многофазных многокомпонентных систем, согласно которому число фаз ϕ , сосуществующих в системе в равновесии, не превосходит числа независимых компонентов n более чем на два:

$$\phi \leq n + 2 \quad \text{или} \quad n + 2 - \phi \geq 0. \quad (6.4)$$

В основе правила фаз Гиббса лежит предположение, что каждой фазе соответствует свой термодинамический потенциал – функция объема, температуры, давления, плотности и других независимых макроскопических параметров, характеризующих состояние термодинамической системы (см. 6.1.4). Правило фаз следует из условий термодинамического равновесия многокомпонентных многофазных систем. Зная какой-либо термодинамический потенциал как функцию полного набора параметров, можно вывести любые фазовые характеристики системы и рассчитать происходящие в ней процессы.

Правило фаз Гиббса задает число степеней свободы системы – независимых переменных, которые можно изменять произвольно, не нарушая фазового состава, т.е. равновесия системы. Число термодинамических ст-

ней свободы или инвариантность термодинамической системы $f = n + 2 - p \geq 0$. При $f = 0$ систему называют ин-, или инвариантной, при $f = 1$ одно-, или моновариантной, при $f = 2$ – двух-, или бивариантной, при $f \geq 3$ – поливариантной. Цифра 2 в правиле фаз Гиббса связана с существованием двух параметров – температуры и давления, значения которых одинаковы для всех фаз системы. Если на систему действуют внешние факторы (например, электрическое или магнитное поле), то число степеней свободы возрастает на число независимых внешних факторов.

Правило фаз справедливо при следующих предположениях:

- 1) фазы достаточно велики, так что можно пренебречь влиянием поверхностных явлений на свойства фаз;
- 2) каждый компонент системы может беспрепятственно проходить через поверхность раздела фаз.

Равновесие инвариантной системы ($f = 0$) имеет место при определенных значениях T, p и постоянных составах каждой фазы. Условие $f = 0$ определяет, следовательно, наибольшее возможное число фаз (ϕ_{\max}) в равновесной системе. Если $n = 1$ (однокомпонентное вещество, например вода), $\phi_{\max} = 3$ (в равновесии могут находиться пар, вода и лед). Для $n = 2$ (бинарная система, например, вода и соль) $\phi_{\max} = 4$ (соль, лед, жидкий раствор, пар).

Когда $f = 1$ (моновариантная система), при изменении одного из параметров, например T , другие переменные (p и концентрация) в условиях равновесия будут полностью определяться температурой.

В отсутствие химических превращений число независимых компонентов в системе равно числу простых веществ, из которых она состоит. Если в системе возможны химические взаимодействия, то условия равновесия, помимо обычных условий равновесия фаз, включают уравнения химических реакций. Число дополнительных условий равно числу независимых реакций, протекающих в системе.

Правило фаз Гиббса является основой физико-химического анализа сложных систем, его используют для классификации состояний химического равновесия. При помощи правила фаз были открыты новые вещества и определены условия, при которых они могут существовать. Правило фаз используют в металлургии, металлургии, петрографии (наука о составе и происхождении горных пород), химической технологии при исследовании многокомпонентных гетерогенных систем.

6.1.4. Термодинамические потенциалы

Состояние термодинамической системы характеризуют термодинамическими переменными – функциями объема V , давления p , температуры T , энтропии S , физический смысл которой раскрыт ниже, числа частиц (N) и других макроскопических параметров системы (x_i). В совокупности термодинамических потенциалов входит внутренняя энергия $U = U(S, V, N, x_i)$, энтальпия $H = H(S, p, N, x_i)$, энергия Гельмгольца $\psi = \psi(V, T, N, x_i)$, энергия Гиббса $G = G(p, T, N, x_i)$. Зная термодинамический потенциал как функцию параметров, можно получить ее дифференцированием значения всех параметров, характеризующих систему (подобно тому, как в механике можно определить компоненты действующих на систему сил, дифференцируя потенциальную энергию системы по соответствующим координатам).

Внутренняя энергия – функция термодинамических параметров системы (объема V и температуры T), изменение которой определяется работой, совершаемой над системой при условии ее тепловой (адиабатической) изоляции ($Q = \text{const}$). Внутренняя энергия U включает энергию теплового движения всех микрочастиц системы (молекул, атомов, ионов и т.д.) и энергию их взаимодействия. Существование функции $U = U(V, T)$ есть следствие первого начала термодинамики (см. 6.1.5), согласно которому полный дифференциал внутренней энергии равен

$$dU = \delta Q - p dV, \quad (6.5)$$

где δQ – количество теплоты, сообщаемое системе; p – давление, $p dV$ – работа, совершаемая системой. Внутренняя энергия равна работе, совершаемой адиабатически изолированной ($\delta Q = 0$) системой,

$$U = - \int p dV + \text{const} \quad (6.6)$$

с точностью до постоянной в этом уравнении.

При переходе адиабатически изолированной системы из состояния 1 в состояние 2 изменение внутренней энергии равно работе, совершаемой системой при бесконечно медленном (квазистатическом) процессе этого перехода:

$$U_2 - U_1 = \int p dV. \quad (6.7)$$

Для кругового процесса полное изменение внутренней энергии равно нулю $\oint dU = 0$. *Круговой процесс* (цикл) – совокупность термодинамических процессов, в результате которых система, пройдя через ряд промежуточных состояний, возвращается в исходное состояние.

Внутренняя энергия является функцией энтропии S и объема V системы. Понятие энтропии было введено Р. Клаузиусом на основе второго на-

чала термодинамик (см. 6.1.5), которое математически выражается в виде неравенства Клаузиуса:

$$\oint \delta Q/T \geq 0. \quad (6.8)$$

Интеграл от приведенного количества теплоты $\delta Q/T$ соответствует по замкнутому циклическому процессу, в котором система получает малые количества теплоты δQ при определенных значениях температуры T . Знак равенства соответствует обратимым процессам (равенство Клаузиуса). Когда интеграл (6.8) равен нулю, подынтегральное выражение есть полный дифференциал некоторой функции, которая зависит только от состояния системы и не зависит от пути, каким система пришла в это состояние. Функцию состояния S термодинамической системы, дифференциал которой в равновесном процессе $dS = \delta Q/T$, называют энтропией. Энтропия замкнутой системы возрастает ($\Delta S > 0$) при протекании необратимых процессов и остается постоянной ($\Delta S = 0$) в случае обратимых процессов.

Энтропия обладает свойством аддитивности: энтропия системы равна сумме энтропий тел, входящих в систему. Свойство аддитивности характерно также для внутренней энергии, энthalпии, массы и объема. Температура и давление таким свойством не обладают.

Более глубокий смысл энтропии вскрывает статистическая физика. Энтропия связывается с термодинамической вероятностью W состояния системы, т.е. с числом физических различных микросостояний, которые она принимает под действием естественных процессов, стремящихся перевести систему из менее вероятного состояния в более вероятное. По определению $W \geq 1$. Согласно принципу Больцмана,

$$S = k \ln W, \quad (6.9)$$

где k – постоянная Больцмана. Формула Больцмана (6.9) позволяет дать энтропии статистическое толкование: энтропия является мерой неупорядоченности системы.

Так как естественные процессы необратимы, можно утверждать, что все процессы в замкнутой системе ведут к увеличению ее энтропии – законом возрастания энтропии. Это значит, что процессы в замкнутой системе идут от менее вероятных состояний к более вероятным до тех пор, пока вероятность состояния не станет максимальной. У системы, находящейся в равновесном состоянии, значения W и S максимальны.

Энthalпия – функция состояния термодинамической системы при независимых параметрах энтропии S и давления p . Энthalпия $H(S, p, N, \dots)$, где N – число частиц системы, \dots – другие макроскопические параметры системы, связана с внутренней энергией системы U соотношением

$$H = U + pV, \quad (6.10)$$

где V – объем системы. Полный дифференциал энтальпии (при неизменных N и λ) имеет вид

$$dH = TdS + Vdp, \quad (6.11)$$

Из формулы (6.11) можно определить температуру T , объем V и теплоемкость c_p системы:

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S, \quad c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p.$$

Равновесному состоянию системы при постоянных S и p соответствует минимальное значение энтальпии. Изменение энтальпии (ΔH) равно количеству теплоты, которое сообщают системе при постоянном давлении, потому значения ΔH характеризуют тепловые эффекты фазовых переходов (плавления, кипения и др.), химических реакций и прочих процессов, протекающих в газах и конденсированных средах при постоянном давлении. В теплопроводящей системе при постоянном p значение энтальпии сохраняется постоянным, поэтому ее называют иногда теплоемкостью, или тепловой функцией.

Энергия Гельмгольца Ψ (свободная энергия, изотермо-изобарический потенциал) характеризует термодинамическую систему при независимых параметрах V (объем) и T (температура). Определяется через внутреннюю энергию U , энтропию S и температуру T равенством

$$\Psi = U - TS. \quad (6.12)$$

В изотермически равновесном процессе, происходящем при постоянном объеме системы, убыль энергии Гельмгольца равна полной работе, совершаемой системой в этом процессе. Условием термодинамического равновесия системы является минимум энергии Гельмгольца при постоянстве T , V и других параметров состояния системы.

Энергия Гиббса G (свободная энергия, изобарно-изотермический потенциал) характеризует состояние термодинамической системы при независимых параметрах p (давление), T (температура) и N (число частиц в системе). Определяется через энтальпию H , энтропию S и температуру T равенством

$$G = H - TS. \quad (6.13)$$

С энергией Гельмгольца энергия Гиббса связана соотношением

$$G = \Psi + pV.$$

Энергия Гиббса пропорциональна числу частиц N в системе. Изотермически равновесный процесс без затраты внешних сил может самопроиз-

волю протекать только в направлении, соответствующем уменьшению энергии Гиббса. При постоянном давлении убыль энергии Гиббса системы равна полной работе системы за вычетом работы против внешнего давления (т.е. равна максимальной полезной работе).

В 1875 г. при рассмотрении химического равновесия в многокомпонентных системах Дж. Гиббс ввел понятие химического потенциала. Химический потенциал μ – параметр термодинамического состояния системы, играющий роль силы при перераспределении масс компонентов. Он определяет зависимость термодинамических потенциалов при изменении числа частиц в системе. Химический потенциал μ_i i -го компонента многокомпонентной системы равен частной производной от любого из термодинамических потенциалов по числу частиц N_i этого компонента при постоянных значениях остальных термодинамических переменных:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_j} = \left(\frac{\partial \psi}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, p, N_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{T, p, N_j}, \quad (6.14)$$

где U, ψ, G, H – термодинамические потенциалы, $i \neq j$.

Химический потенциал связан с энергией Гиббса уравнением $G = \sum_i \mu_i N_i$. Для однокомпонентной системы $\mu = G / N$, т.е. химический потенциал представляет собой энергию Гиббса, отнесенную к одной частице.

Понятие химического потенциала дополняет условия термодинамического равновесия системы. В равновесной системе химический потенциал любого компонента одинаков в различных фазах и разных местах одной фазы. Перераспределение частиц в системе приводит к выравниванию химического потенциала. Равенство значений химического потенциала частиц одного компонента, находящихся в разных фазах, определяет условия равновесия при фазовых переходах (правило фаз Гиббса) и химических реакций (закон действующих масс), а также свойства растворов.

Работа, совершаемая термодинамической системой в каком-либо процессе, определяется убылью термодинамического потенциала, которая зависит от условий процесса. Так, при постоянстве числа частиц в системе ($N = \text{const}$) в условиях теплоизоляции (адиабатический процесс, $S = \text{const}$) элементарная работа dA равна убыли внутренней энергии: $dA = -dU$. При изотермическом процессе ($T = \text{const}$) $dA = -d\psi$, поскольку работа совершается не только за счет внутренней энергии, но и за счет поступающей в систему теплоты. Если система обменивается веществом с окружающей средой (изменяется N) при постоянных p и T , то элементарная работа dA' всех термодинамических сил, кроме сил внешнего давления, равна убыли термодинамического потенциала Гиббса, т.е. $dA' = -dG$.

Термодинамические потенциалы применяют для установления общих соотношений между физическими свойствами макроскопических тел,

а также для анализа термодинамических процессов и условий равновесия в физико-химических процессах.

6.1.5. Основные термодинамические законы

Три начала термодинамики являются основой, на которой строится ее теоретический аппарат. Эти начала подтверждены экспериментальными фактами, прошедшими продолжительную и всестороннюю проверку. Теоретическое обоснование этих фактов даст статистическая физика.

Первое начало термодинамики выражает собой закон сохранения энергии в наиболее общем виде. При бесконечно малом изменении состояния системы

$$\delta Q = dU + \delta A, \quad (6.15)$$

где δQ – количество теплоты, переданное системе; dU – увеличение внутренней энергии системы; δA – элементарная работа, совершаемая против внешних сил. В самом простом случае система совершает работу против внешнего давления: $\delta A = p\delta V$. Вообще, работа системы совершается против внешних сил различной природы – механических, электрических, магнитных, гравитационных и др. Она выражается в виде

$$\delta A = \sum_{i=1}^r X_i \delta x_i, \quad (6.16)$$

где X_i – так называемые обобщенные силы; x_i – обобщенные координаты; r – число обобщенных внешних сил. В качестве обобщенных сил могут выступать давление p , механические напряжения σ , напряженности электрических и магнитных полей E и H , силы внутреннего трения и т.д.; в качестве обобщенных координат – объем V , деформация ε , электрическая и магнитная индукция D и B и т.д.

Например, при растяжении твердого образца от L_0 до L внешней силой F на пути dL будет совершаться работа FdL . Следовательно, работа образца против внешних сил равна $\delta A = -FdL$. С учетом давления окружающей среды работа

$$\delta A = p\delta V - FdL. \quad (6.17)$$

Второе начало термодинамики (закон возрастания энтропии замкнутой системы) разделяет внутреннюю энергию системы на свободную и связанную. В самопроизвольном процессе высвобождается только первая

часть внутренней энергии, связанная энергия является всегда тепловой и при равновесных процессах ее расход определяется изменением энтропии системы:

$$\delta Q = TdS. \quad (6.18)$$

Уравнение свободной энергии можно записать в различной форме через термодинамические потенциалы (см. 6.1.4):

$$\Psi = \Psi(V, T) = U - TS, \quad (6.19)$$

$$G = G(p, T) = U - TS + pV, \quad (6.20)$$

где Ψ – свободная энергия Гельмгольца; G – свободная энергия Гиббса.

Для равновесных процессов с учетом уравнений (6.15) и (6.18) дифференциалы свободных энергий Гельмгольца и Гиббса имеют вид

$$d\Psi = -SdT - \delta A, \quad (6.21)$$

$$dG = -SdT - \delta A + p dV + V dp. \quad (6.22)$$

Если работа системы совершается только против внешнего давления, т.е. $\delta A = p dV$, то

$$d\Psi = -SdT - p dV,$$

$$dG = -SdT + V dp.$$

Из этих уравнений можно определить параметры системы – энтропию, давление и объем:

$$S = -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \quad p = -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial V}\right)_T, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T. \quad (6.23)$$

Третье начало термодинамики устанавливает свойства термодинамических систем вблизи нуля абсолютной температуры: энтропия любой равновесной системы стремится к нулю, если $T \rightarrow 0$. Из третьего начала следует, что при $T \rightarrow 0$ обращаются в нуль коэффициент теплового расширения, а также теплоемкость системы в любом процессе. Это позволяет дать альтернативную формулировку третьему началу термодинамики: абсолютный нуль температуры экспериментально недостижим. Энтропия неупорядоченных систем, например стекла, не стремится к нулю при охлаждении, так как эти системы метастабильны, т.е. не являются в строгом смысле равновесными.

6.2. Фазовые переходы

Фазовый переход (фазовое превращение) – переход термодинамической системы из одного равновесного состояния в другое при изменении параметров, характеризующих термодинамическое равновесие. Иными словами, это переход вещества из одной фазы в другую при изменении внешних условий – температуры, давления, магнитного и электрического полей и т.д. Фазовый переход может сопровождаться скачкообразным изменением физических свойств системы при непрерывном изменении внешних параметров.

Различают фазовые переходы двух видов. При фазовом переходе первого рода (ФП I рода) скачком меняются такие термодинамические характеристики вещества, как плотность и концентрация компонентов. Значение температуры, давления или другой физической величины, при котором происходит ФП I рода, называют *точкой перехода*. В единице массы вещества выделяется или поглощается определенное количество теплоты, называемое *мелкой фазовой теплотой*. При фазовом переходе второго рода (ФП II рода) плотность вещества изменяется непрерывно, а теплота не выделяется и не поглощается.

6.2.1. Фазовый переход первого рода

Фазовые переходы первого рода – широко распространенное явление. К ним относятся испарение, сублимация и конденсация, плавление и затвердевание, некоторые структурные переходы в твердых телах, например переход графита в алмаз при высоком давлении. Примерами ФП I рода при криогенных температурах являются исчезновение сверхпроводимости в чистых полупроводниках под действием сильного магнитного поля, затвердевание ^4He под давлением.

В точке ФП I рода удельные энергии Гиббса двух фаз, между которыми происходит переход, равны $G_1(T, p, H) = G_2(T, p, H)$. Производные термодинамических потенциалов G_1 и G_2 по параметрам T, p и др. (т.е. энтропия, удельный объем и др.), не совпадают. Поэтому ФП I рода сопровождается скачкообразными изменениями этих величин.

Для ФП I рода характерны явления *гистерезиса* – запаздывания изменения физической величины, характеризующей состояние системы, от изменения другой физической величины, определяющей внешние условия. Например, возможно переохлаждение жидкости ниже T_m , перед замерзанием или перегрев твердого тела выше T_m перед его плавлением. В период запаздывания первоначально стабильная фаза при продолжении точки равновесия фаз сохраняется метастабильной в некотором интервале параметров. В точке равновесия обе фазы могут сосуществовать бесконечно долго, в этом случае имеет место так называемое *фазовое расслоение*.

Примером фазового расщепления является сосуществование жидкости и ее пара (или твердого тела и расплава) при постоянном объеме системы. Условие сосуществования фаз при расщеплении – равенство их химических потенциалов μ . В однокомпонентной системе две фазы находятся в равновесии при условии $\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p)$. Вид кривой $T(p)$, отвечающей этому условию (кривая фазового равновесия), связан с теплотой фазового перехода q и изменением объема системы $V_2 - V_1$ при переходе из одной фазы в другую уравнением Клапейрона–Клаузиуса:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(V_2 - V_1)}{q}. \quad (6.24)$$

Графики, изображающие зависимость одних термодинамических переменных от других в условиях фазового равновесия, называют линиями равновесия, а их совокупность – диаграммой состояния (см. 6.2.3).

Часто уравнение Клапейрона–Клаузиуса записывают относительно производной dp/dT :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(V_2 - V_1)}. \quad (6.25)$$

Для процессов испарения и сублимации dp/dT выражает изменение давления насыщенного пара в зависимости от температуры, а для процессов плавления и полиморфного превращения dp/dT определяет изменение температуры перехода в зависимости от давления. Таким образом, уравнение Клапейрона–Клаузиуса является дифференциальным уравнением фазового равновесия в переменных p и T . Для его решения необходимо знать, как изменяются с температурой и давлением величины q , V_1 и V_2 , что достаточно сложно. Обычно эту зависимость устанавливают эмпирически и решают уравнение Клапейрона–Клаузиуса численно.

Уравнение Клапейрона–Клаузиуса применимо не только к чистым веществам, но также к растворам и их отдельным компонентам. В последнем случае уравнение связывает давление насыщенного пара данного компонента с его парциальной теплотой испарения.

6.2.2. Фазовый переход второго рода

Фазовые переходы второго рода – это превращения фаз, при которых плотность вещества, энтропия и термодинамические потенциалы не испытывают скачкообразных изменений, а теплоемкость, сжимаемость, коэффициент термического расширения фаз меняются скачком.

Фазовыми переходами II рода являются переходы парамагнетик–ферромагнетик, сопровождаемый появлением макроскопического магнитного момента (см. 10.3); парамагнетик–антиферромагнетик, сопровождаемый появлением антиферромагнитного упорядочения; параллель-

трик-сегнетоэлектрик с появлением самопроизвольной (спонтанной) поляризации вещества (см. 9.5.2); металлов и сплавов из нормального в сверхпроводящее состояние (см. 9.7); ^3He и ^4He в сверхтекучее состояние (см. 2.3.3) и т.д.

ФП II рода сопровождаются аномальным возрастанием величин, характеризующих отклик системы на внешние воздействия. Так, вблизи точек Кюри ферромагнетиков и сегнетоэлектриков резко возрастают магнитная и диэлектрическая восприимчивости. В отличие от ФП I рода при продолжении точки ФП II рода первоначально устойчивая фаза не может существовать, поскольку она более не соответствует никакому (даже метастабильному) минимуму свободной энергии.

Вблизи точек ФП II рода наблюдается также аномальный рост флуктуаций, т.е. случайных отклонений физических величин от их средних значений. Так, флуктуация плотности вещества вблизи критической точки приводит к усилению рассеяния света, вблизи магнитных фазовых переходов усиливается рассеяние нейтронов на флуктуациях магнитных моментов, структурные фазовые переходы II рода в кристаллах (полиморфные превращения) сопровождаются аномальным рассеянием рентгеновских лучей. При флуктуационных явлениях вблизи ФП II рода резко замедляются процессы установления равновесия в системе.

Изменения состояния системы при ФП II рода связано с изменением ее симметрии (например, переход кристалла из фазы с кубической симметрией в тетрагональную). Л.Д. Ландау предложил (1937) общую трактовку всех ФП II рода как точек изменения симметрии: выше точки перехода система, как правило, обладает более высокой симметрией, чем ниже точки перехода. Например, в двухкомпонентном сплаве, атомы A и B которого расположены в узлах простой кубической кристаллической решетки, неупорядоченное состояние характеризуется хаотическим распределением атомов A и B по узлам решетки, так что сдвиг решетки на один период не меняет ее свойств. Ниже точки перехода атомы сплава располагаются упорядоченно: $\dots ABAB \dots$. Сдвиг такой решетки на период приводит к замене всех атомов A на B и наоборот. В результате установления порядка в расположении атомов симметрия решетки уменьшается.

При фазовых переходах II рода симметрия системы меняется скачком, однако величина, характеризующая нарушение симметрии, может изменяться непрерывно. В теории фазовых переходов Ландау используют понятие параметр порядка, которым служит физическая величина, линейно изменяющаяся при перемене группы симметрии системы. Параметр порядка равен нулю выше точки перехода (т.е. в более симметричной фазе) и непрерывно возрастает ниже точки перехода. Подобным образом изменяются намагниченность ферромагнетика, электрическая поляризация сегнетоэлектрика, плотность сверхтекучей компоненты в жидком ^4He , ве-

роятность обнаружения атома A в соответствующем узле кристаллической решетки двухкомпонентного ($A + B$) сплава и т.д.

Деление фазовых переходов на два типа условно, так как бывают ФП I рода с малыми скачками теплоемкости и других величин и малыми тепло-типи переходов при сильно развитых флуктуациях. Фазовый переход – коллективное явление, происходящее при строго определенных значениях температуры и других величин только в системах, имеющих в пределе сколь угодно большое число частиц.

6.2.3. Диаграмма состояния

Для наглядного изображения фазовых превращений в веществе используют диаграмму состояния (диаграмму равновесия, фазовую диаграмму). Диаграмма состояния представляет собой графическое изображение равновесных состояний термодинамической системы в виде точек в n -мерном пространстве, по осям координат которого отложены n независимых параметров состояния рассматриваемой системы: температура T , давление p , состав (концентрация компонентов x_i), напряженности электрических и магнитных полей и др. Диаграмма состояния дает информацию о фазовом составе системы в зависимости от T , p и других параметров.

В простейшем случае, когда система состоит только из одного компонента (т.е. химически однородного вещества или его соединения) и $n = 2$, диаграмма состояния представляет собой плоскую фигуру, построенную в прямоугольной системе координат чаще всего в координатах p , T (рис. 6.1). Любая точка фазовой диаграммы соответствует равновесию состоянию вещества при данных значениях p и T . Точка O (тройная точка) соответствует равновесию трех фаз вещества: твердой, жидкой и газообразной. В точке O пересекаются три линии фазового равновесия: OA (кривая возгонки, или сублимации), каждая точка которой соответствует равновесию твердой и газообразной фаз; OB (кривая испарения) соответствует равновесию жидкой и газообразной фаз; OB' (или OB'') – кривая плавления соответствует равновесию твердой и жидкой фаз. Эти кривые делят плоскость фазовой диаграммы на области существования каждой из этих трех фаз: твердой ($Tв$), жидкой (J) и газообразной ($Г$).



Рис. 6.1. Диаграмма состояния однокомпонентной термодинамической системы. Показаны в тексте

Из рис. 6.1, видно, что жидкая фаза может находиться в равновесии только при давлениях не меньших, чем давление в тройной точке $p_{тр}$. У большинства веществ давление в тройной точке значительно меньше атмосферного ($p_{атм} = 100$ кПа), вследствие чего переход этих веществ из твер-

ного состояния в газообразное осуществляется через жидкую фазу. Например, у воды $p_{\text{нп}} = 610$ Па. У углекислоты (CO_2) $p_{\text{нп}} = 516$ кПа, поэтому при атмосферном давлении она может существовать только в твердом и газообразном состояниях. Твердая углекислота (так называемый «сухой лед») на воздухе сублимирует, а не плавится.

Уравнение Клапейрона–Клаузиуса (6.25) позволяет определить наклоны кривых равновесия. Поскольку q и T положительны, наклон задается знаком $V_T - V_L$. При испарении жидкости и сублимации твердых тел объем вещества всегда возрастает, поэтому, согласно (6.25), $dp/dT > 0$, т.е. повышение температуры приводит к увеличению давления в системе и наоборот. При плавлении большинства веществ объем, как правило, тоже возрастает, следовательно, увеличение давления приводит к повышению температуры плавления (линия OB на рис. 6.1). Для некоторых веществ (H_2O , Ge, чугун и др.) объем жидкой фазы меньше объема твердой фазы, т.е. $dp/dT < 0$, следовательно, увеличение давления сопровождается понижением температуры плавления (пунктирная линия OB').

Для вещества, имеющего несколько кристаллических модификаций, диаграмма состояния более сложна. На рис. 6.2 изображена диаграмма вещества, существующего в двух кристаллических модификациях. В точке O в равновесии находится газ, жидкость и первая кристаллическая модификация Th.I , в точке O' – жидкость и обе кристаллические модификации Th.I и Th.II . У воды имеется семь различных модификаций льда, которым на диаграмме состояния соответствуют несколько тройных точек.

Кривая испарения OK заканчивается критической точкой K , в которой исчезает различие между свойствами жидкости и газа. Поэтому возможен непрерывный переход вещества из жидкого состояния в газообразное и обратно. Пунктирная линия $I-2$ на рис. 6.1 обходит критическую точку и не пересекает кривую испарения, т.е.

такой переход не сопровождается фазовыми превращениями. Это возможно благодаря тому, что различие в физических свойствах газа и жидкости является преимущественно количественными, и оба эти состояния изотропны. Переход вещества из кристаллического состояния в жидкое или газообразное может совершаться только скачкообразно, поэтому линии плавления и сублимации на диаграмме состояния не обрываются, как кривая испарения в критической точке. Кривая плавления уходит в бесконечность, а кривая сублимации направлена в точку, где $p = 0$ и $T = 0$.



Рис. 6.2. Диаграмма состояния вещества, имеющего две кристаллические модификации

Расчет параметров критической точки – критических параметров (T_{cr} , ρ_{cr} и V_{cr}) – осуществляют по эмпирическим формулам.

Критические температуры для всех химических соединений (неорганических и органических), приведенные ниже $T_{cr} = 235 \text{ K}$, и для всех простых веществ

$$T_{cr} = 1,7T_{sub}(K). \quad (6.26)$$

Критическое давление для всех веществ

$$p_{cr} = \frac{20,8T_{cr}^2}{V_{cr} - 8} \cdot 10^3 (\text{Па}). \quad (6.27)$$

Критический объем находят из формулы

$$V_{cr} = \left(\frac{0,377M\sigma^{-0,75}}{\rho_{ж} - \rho_{г}} + 11,0 \right)^{1,27} (\text{см}^3/\text{моль}), \quad (6.28)$$

где M – молекулярная масса, σ – поверхностное натяжение жидкости, Н/м; $\rho_{ж}$ и $\rho_{г}$ – плотность жидкости и пара, г/см³.

В табл. 6.1 приведены экспериментальные и расчетные значения T_{cr} для некоторых веществ. Видно, что погрешность расчета не превышает 7%.

Таблица 6.1. Критические температуры некоторых веществ

Вещество	T_{cr} , К	
	экспериментальная	расчет по формуле (6.26)
Азот N_2	125,1	129
Фтор F_2	144,6	144
Аргон Ar	150,5	148
Кислород O_2	154,6	153
Метан CH_4	190,7	189
Вода H_2O	647,3	634
Иод I_2	926,6	780
Фосфор P_4	985,8	902
Сера S_8	1313,0	1216

Диаграммы состояния многокомпонентных систем более сложны. Уравнение равновесия многокомпонентной системы сводится к равенству химических потенциалов μ_i^j каждого компонента i во всех фазах j :

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^m. \quad (6.29)$$

Системы уравнений (6.29) подчиняются правилу фаз Гиббса (см. 6.1.3). Инвариантному равновесию (0 степеней свободы) соответствуют на диаграмме состояния точки, одновариантному – линии, двухвариантному – участки плоскости и т.д.

Изменение давления незначительно сказывается на свойствах конденсированных сред, поэтому при $p = \text{const}$ уравнение (6.4) принимает вид

$$f = n + 1 - \varphi. \quad (6.30)$$

Согласно уравнению (6.30), двухкомпонентная ($n = 2$) однофазная ($\varphi = 1$) конденсированная система имеет две степени свободы: состояние системы определяется температурой T и концентрацией C одного из компонентов. При наличии двух фаз ($\varphi = 2$) конденсированная двухкомпонентная система имеет одну степень свободы. Это значит, что изменение температуры вызывает изменение концентрации обеих фаз. При некоторой температуре эти фазы образуют однофазный гомогенный раствор. Последний при определенной температуре расслаивается на две фазы. Температуру, при которой происходит расслоение, называют *температурой фазового расслоения*, или фазового разделения ($T_{\text{ф.р.}}$). Раствор каждой концентрации имеет свою $T_{\text{ф.р.}}$, зависимость которой от состава раствора на диаграмме состояния графически выражается кривой, отделяющей область однофазных растворов от двухфазных (см.6.3.2). Для систем, содержащих три и более компонентов, разработаны специальные методы построения диаграмм состояния.

Для построения диаграмм состояния используют результаты изучения образцов вещества разными методами (рентгеноструктурный анализ, калориметрия, dilatометрия, оптическая и электронная микроскопия, ЯМР и др.). Диаграммы состояния используют в материаловедении, металлургии, химии, геологии и др.

Изложенные в 6.1 и 6.2 основные представления термодинамики используются ниже для описания физического состояния полимерных систем. Эта необходимость вызвана спецификой полимеров как конденсированных сред, состоящих из макромолекул. Рассмотрение структуры и физических свойств систем полимер-растворитель и сетчатых полимеров требует в той или иной мере привлечения представлений термодинамики.

6.3. Системы полимер-растворитель.

Системы полимер–низкомолекулярный растворитель представляют собой многокомпонентные конденсированные системы, отличающиеся чрезвычайным разнообразием структуры и свойств. По установившейся терминологии жидкости разделяют по признаку физико-химического взаимодействия с полимерами на растворители, нерастворители и вещества, вызывающие набухание – увеличение объема или массы полимерного образца в результате поглощения жидкости. Такая классификация приемлема для практических целей, но не в полной мере отражает принадлежность системы полимер–жидкость к тому или иному термодинамическому состоянию. Так, жидкости, в которых полимер практически не растворяется, могут при изменении температуры становиться растворителями или вызывать набухание полимерного образца.

Более строгой является классификация систем полимер–растворитель по признаку совместимости компонентов, согласно которой такие системы разделяют на истинные растворы, коллоидные системы и студни. Для оценки совместимости используют термодинамические критерии – гзобарно-изотермический и химической потенциалы, параметры растворимости и взаимодействия и т.д.

6.3.1. Совместимость полимеров и растворителей

Совместимость в широком смысле – способность двух или более компонентов образовывать стабильную во времени смесь. Термодинамическая совместимость компонентов – это способность компонентов образовывать однофазные смеси или растворяться друг в друге.

Вызывая растворимость вещества зависит от их химического строения. В химии издавна существует признак: «подобное растворяется в подобном», т.е. взаимно растворяются вещества, близкие по химическому строению. В качестве критерия «подобности» впоследствии была принята близость значимой энергии межмолекулярного взаимодействия.

В качестве меры межмолекулярного взаимодействия в физической химии используют параметр растворимости. Теория растворов, предложенная в 1935 г. американскими физикохимиками Гильдебрандом и Скотчдаром (J. Hildebrand, G. Scottard), связывает взаимную растворимость компонентов с плотностью энергии когезии (ПЭК), представляющей собой отношение энергии испарения 1 моля жидкости к ее молярному объему: $\text{ПЭК} = -E_0/V_0$. Удобнее пользоваться величиной $\delta = \sqrt{E_0/V_0}$, которую называют параметром растворимости и выражают в $(\text{МДж/м}^3)^{0,5}$. Неполучившим растворителем полимера считают жидкость, ПЭК которой близка к ПЭК полимера, т.е. $\delta_1 \approx \delta_2$. Величина $\beta = (\delta_1 - \delta_2)^2$ получила название параметра совместимости.

Энергия испарения E_0 – это энергия, необходимая для доведения жидкости до состояния идеального газа:

$$E_0 = RT - \Delta H_{\text{исп}},$$

где R – универсальная газовая постоянная; $\Delta H_{\text{исп}}$ – теплота испарения, она может быть найдена экспериментально путем калориметрических измерений либо рассчитана по уравнению Клапейрона–Клаузиуса (6.25) для температурной зависимости давления пара.

Энергию взаимодействия компонентов раствора можно также рассчитывать на основе классической теории растворов Флори–Хаттиса (см. 6.3.2).

Величины параметра растворимости δ определяются расчетом для многих низкомолекулярных жидкостей и полимеров (табл. 6.2 и 6.3). Малые значения δ характерны для неполярных веществ, большие – для веществ, молекулы которых обладают большими дипольными моментами или способны к образованию водородных связей. Можно утверждать, что полимеры с $\delta = 14$ –18 не будут растворяться в жидкостях с $\delta = 28$, а полимеры с $\delta = 20$ –24 не будут растворяться в жидкостях с $\delta = 14$. Однако соотношение значений δ полимера и растворителя далеко не всегда имеет предсказательную силу. Так, этилацетат и бензол обладают одинаковыми значениями $\delta = 18,2$, близкими к δ полистирола. Тем не менее бензол является очень хорошим растворителем полистирола, а этилацетат он не растворяет. Поливинилхлорид не растворится в очень многих жидкостях с δ , близкими к δ этого полимера. Это связано с тем, что ПЖ является интегральной характеристикой межмолекулярного взаимодействия, а растворимость компонентов зависит от наличия функциональных групп, между которыми проявляются так называемые специфические взаимодействия, обусловленные водородными и координационными связями.

Интенсивность физико-химического взаимодействия полимеров и растворителей определяется не только их химическим строением, но зависит также от формы и размера макромолекул, их способности к конформационным превращениям, молекулярной массы, плотности упаковки, степени кристалличности и других факторов. Растворимость полимеров с повышением температуры может как улучшаться, так и ухудшаться. Это следует из анализа фазового равновесия в системах полимер–растворитель (см. 6.3.3).

Таблица 6.2. Параметры растворимости некоторых полимеров

Полимер	δ_p (МДж/м ³) ^{1/2}
Амино-алкатиленовые смолы	19,6–22,9
Ацетиленполимеры	25,9
Бутадиеновые	25,1
Бутадиено-стирольные	18,0
Дивинилполимеры	21,3
Каучуки	22,8
Мочевинформальдегидные смолы	24,7
Натуральный каучук	22,0
Полиакрилат	20,8
Полибутилен	18,8
Поливинилацетат	23,0
Поливинилхлорид	19,2
Поливинилпирролидон	14,9
Полиизобутилен	17,5
Полиизопрен	18,0
Полиметилметакрилат	18,6
Полипропилен	18,8–19,2
Полистирол	17,4–19,0
Полиэтилен	15,7–17,0
Фенолформальдегидные смолы	23,1–26,7
Целлюлоза	31,9
Эпоксидные смолы	19,8–22,8
Этилметакрилат	18,7

Таблица 6.3. Параметры растворимости некоторых растворителей

Растворитель	δ_r (МДж/м ³) ^{1/2}
Ацетон	20,6
Бензол	18,2
Бутиловый спирт	22,1
Глицерин	14,8
Гексиан	15,1
Диметилсульфоксид	26,4
Диэтиленгликоль	31,7
Диэтиловый спирт	19,9
Изобутилкалат	17,2
n-Крезол	22,7
m-Крезол	17,8
Метанол	29,6
Метилацетат	17,6
Метиловый спирт	20,3
Метилэтиловый спирт	28,1
Нитроэтанол	20,4
Нитрометан	14,3
n-Пентан	22,8
Сорбидол	20,3
Тетрагидрофуран	18,1
Триэтиловый спирт	20,7
Толуол	18,2
Хлорбензол	18,5
Хлороформ	18,8
Винилоксиан	16,7
Четыреххлористый углерод	17,6
Этилметанол	33,2
Этиловый спирт	26,4

6.3.2. Растворы полимеров

Полимерные растворы существенно отличаются от растворов низкомолекулярных веществ. Это связано тем, что распределенные в растворителе макромолекулы имеют большую длину, широкий диапазон гибкости, набор конформаций и способны к конформационным перестройкам при изменении температуры и свойств растворителя.

В разбавленных растворах гибкие макромолекулы принимают конформацию клубка, в объеме которого концентрация c_0 собственных

звеньев имеет порядок 1 мас.%. В отличие от растворов низкомолекулярных веществ концентрация растворенного вещества не является однозначным критерием для разделения полимерных растворов на разбавленные и концентрированные. Это вызвано сильным влиянием на их свойства молекулярной массы и геометрических характеристик макромолекул. Условный показатель, характеризующий удельный объем, занимаемый макромолекулой, – *характеристическая вязкость*

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c},$$

где η и η_0 – вязкости полимерного раствора концентрацией c и растворителя. Если размерность $c = \text{г/л}$, то $[\eta]$ измеряется в л/г или $\text{м}^3/\text{кг}$.

Раствор полимера считают разбавленным при $c < 1/[\eta]$. Разбавленные растворы – удобный объект для изучения параметров макромолекул: молекулярной массы, длины, конформации, гибкости цепи и др. В так называемых полуразбавленных растворах концентрация полимера мала, но тем не менее молекулярные цепи перекрываются, так что макромолекулы одного клубка проникают в другой. Клубковые конформации сохраняются в концентрированных и сверхконцентрированных растворах полимеров. Примером сверхконцентрированных растворов служат полимеры, пластифицированные труднорастворимыми растворителями.

Разбавленный и полуразбавленный полимерные растворы являются сильно флуктуирующими системами, которым свойственны элементы дальнего (создаваемого цепями) порядка. Обнаружена количественная аналогия их свойств со свойствами магнетиков вблизи температуры Кюри, выше которой исчезает их самопроточная намагниченность, – так называемая *аналогия полимер–магнетик*.

Полное смешение полимеров и низкомолекулярных растворителей возможно лишь в определенном интервале температур. Вне этого интервала растворимость компонентов ограничена, что обуславливает разделение полимерного раствора на две равновесные фазы. На обобщенной диаграмме растворимости в координатах $c-T$ (рис. 6.3) есть замкнутая кривая – биводаль, ограничивающая область температур и концентраций, внутри которой растворы полимеров расслаиваются на две фазы. Минимум и максимум биводали соответствуют нижнему

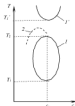


рис. 6.3. Диаграмма растворимости для смеси полимер–растворитель. 1, 2 – биводаль; T_1 , T_2 и T' – две точки в порядке увеличения температуры смешения

(НКТС – T_1) и верхней (ВКТС – T_2) критических температурах смешения и критической концентрации c_c полимера. При температурах и концентрациях вне бинадаль имеет место неограниченное смешение компонентов. Участок второй бинадаль с НКТС T_1' ограничивает область расщепления раствора на полимерную фазу и паровую фазу растворителя. Обозначенная пунктиром бинадаль 2 соответствует (при прочих равных условиях) смешению бинадаль 1 вследствие увеличения молекулярной массы полимера M . Предельное значение ВКТС при $M \rightarrow \infty$ названо θ – температурой Флори. Вблизи нее макромолекулы приобретают конформацию клубков, средний квадратичный радиус которых пропорционален $M^{0,5}$.

Теория, позволяющая определить пределы совместности полимера и растворителя в зависимости от M и T , развита П. Флори и М. Хаггинсом (американский физикохимик M. Huggins) в 1940-е годы. В ее основе лежит решетчатая модель (см. 2.2.2), согласно которой жидкость представляется кизарешеткой. В каждой ее ячейке может находиться молекула растворителя либо равный ей по размерам участок макромолекулы. Избыточную свободную энергию межмолекулярного взаимодействия полимера и растворителя, приходящуюся на одну молекулу растворителя, характеризуют полуэмпирическим параметром взаимодействия Флори–Халланда χ , являющимся функцией температуры. Параметр взаимодействия каждой пары полимер–растворитель можно определить экспериментально несколькими методами: по давлению пара над раствором полимера, путем измерения вязкости растворов полимера, по набуханию в растворителе сшитых полимеров и др.

Для оценки совместности компонентов сравнивают полученные экспериментально значения χ с величиной критического значения параметра, рассчитанной по формуле

$$\chi_{cr} = 0,5(1 + \ln v_2^2)^2, \quad (6.31)$$

где n – степень полимеризации, т.е. отношение молярных объемов полимера и мономера. Поскольку величина $\ln v_2^2$ для полимеров обычно мала, ее часто пренебрегают, принимая для систем полимер–растворитель $\chi_{cr} \approx 0,5$ – $0,55$. Если величина χ превышает это значение, полное смешение полимера и растворителя невозможно.

Жесткоцепные полимеры растворяются хуже, чем гибкоцепные. Растворимость повышается при наличии в макромолекулах подвижных боковых групп. Растворы жесткоцепных полимеров изотропны (изотропия – независимость свойства физических объектов от направления) лишь при концентрациях ниже некоторой критической c_c . При ее превышении на диаграмме растворимости появляется ужасная область двуфазного состояния, а затем – анизотропного состояния полимерного жидкого кристалла (рис. 6.4).

Полимерные жидкие кристаллы (см. также 2.3.2), образующиеся из растворов, называют анизотропными (двофазными – влияние растворенных веществ на свойства растворителя). Они содержат большое количество растворителя, поэтому их свойствами легче всего управлять, изменяя его состав или содержание. Вязкость изотропных растворов полимеров сильно возрастает с концентрацией, однако в жидких кристаллах макромолекулы ориентационно упорядочены, что обуславливает уменьшение вязкости маточных растворов, из которых образуются кристаллы.

Жидкокристаллические полимеры состоят из линейных или гребнеобразных макромолекул, содержащих так называемые мезогенные группы. Последние образуют мезофазу (жидкокристаллическую фазу), которая в растворах ориентируется самопроизвольно – при нагревании (термоотропные жидкокристаллические соединения) или под действием внешних полей (механических, электрических, магнитных). При отверждении полимера мезофаза фиксируется в виде анизотропной структуры. Заданную анизотропию физических свойств имеют полимерные жидкокристаллические волокна, пленки и покрытия. Использование изотропного жидкокристаллического состояния на стадии переработки жесткоцепных полимеров – перспективный путь получения высококомодульных материалов.

Молекулы биополимеров (белки, нуклеиновые кислоты, полипептиды) в растворах приобретают специфические конформации, стабилизируемые внутримолекулярным взаимодействием неполярных групп. При изменении состава растворителя, pH раствора и температуры происходит конформационные переходы типа спираль-клубок, что сопровождается резким изменением всех свойств раствора.

6.3.3. Равновесие фаз в системах полимер–растворитель

Большинство полимеров неограниченно растворяется в низкомолекулярных жидкостях (полное смешение) лишь в определенной области температур. Вне этой области взаимная растворимость компонентов становится ограниченной (неполное смешение) и происходит разделение раствора на две фазы, сосуществующие в равновесии. Составы сосуществующих фаз определяются равенством химических потенциалов компонентов в обеих фазах, т.е. выполняется условие (6.29).

Для полимеров, как и для низкомолекулярных веществ, характерны два основных вида фазового равновесия, которые получили названия



Рис. 6.4. Диаграмма растворимости жсткоцепных полимеров. Блужая областью области существования: И – изотропного, А – анизотропного растворов; Д – двухфазного состояния раствора

аморфное и кристаллическое. В случае *аморфного равновесия* обе фазы, на которые распадается система в области ограниченной совместности компонентов, представляет собой насыщенные растворы одного компонента в другом. При *кристаллическом равновесии* одна фаза представляет собой закристаллизовавшийся компонент, а вторая – насыщенный раствор этого компонента в другом компоненте. В отличие от низкомолекулярных систем кривая фазового равновесия (как аморфного, так и кристаллического) полимерных систем сдвинута в сторону концентрации жидкости, что обусловлено резким различием в размерах и подвижности молекул полимера и растворителя.

На фазовой диаграмме в координатах температура–состав точки, в которых выполняются условия (6.29), образуют граничную кривую равновесия фаз – бинадаль. Типичная форма бинадаля для аморфного равновесия – замкнутая кривая (овал, см. рис. 6.3). Точки внутри области, ограниченной овалом, соответствуют температурам и составам, при которых разделяются на две фазы. В большинстве случаев бинадаль представляет собой лишь часть овала. Его низкотемпературная ветвь не может быть реализована из-за кристаллизации или стеклования раствора, а высокотемпературная – из-за кипения растворителя. Поэтому в системах полимер–растворитель бинадаль чаще всего в первом случае имеет форму незамкнутой кривой с максимумом (рис. 6.5, а), а во втором – с минимумом (рис. 6.5, б). Для некоторых систем наблюдается сближение и даже пересечение верхней ветви бинадаля с нижней (рис. 6.5, в), что свидетельствует об уменьшении и даже исчезновении области полного смешения компонентов системы полимер–растворитель в некотором интервале концентраций.

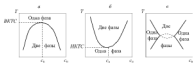


Рис. 6.5. Различные виды кривых аморфного равновесия (температура–состав) в системах полимер–растворитель. c_c – концентрация полимера, c_c – критическая концентрация

Максимум или минимум на бинадалях (критическая точка) определяют ВКТС, НКТС и критические концентрации. В критических точках составы сосуществующих фаз совпадают.

Классическая теория растворов Флориа–Хагинса позволяет количественно определить ВКТС и концентрации как функции молекулярной ма-

сы полимера, а также рассчитать составы фаз, сосуществующих в равновесии.

При кристаллическом равновесии полимер выделяется в виде кристаллической фазы, которая находится в равновесии с насыщенным раствором полимера (рис. 6.6). На фазовой диаграмме кристаллизующихся полимеров на кривую 1 аморфного равновесия накладывается кривая 2 зависимости равновесной температуры плавления кристаллической фазы от объемной или массовой доли полимера (рис. 6.7). Сочетание кристаллического и аморфного равновесия наиболее часто реализуется в системах растворитель – легко кристаллизующий полимер типа полиэтилена.



Рис. 6.6. Кристаллическое равновесие в системе полимер (II) – растворитель (I)



Рис. 6.7. Диаграмма фазового равновесия кристаллизующихся полимеров: 1 и 2 – кривые аморфного и кристаллического равновесия

Установление фазового равновесия имеет важное значение для ряда технологических процессов переработки полимеров (формирование химических волокон, микрокапсулирование, студисобразование и т.д.). Теоретическое построение фазовых диаграмм полимер–растворитель затруднительно, поскольку кривые равновесия, рассчитанные по условию (6.29), лишь качественно совпадают с экспериментальными кривыми, определяемыми по помутнению прозрачного гомогенного раствора вследствие возникновения в нем гетерофазных флуктуаций. Это несомненно объясняется наличием в полимерах молекулярно-массового распределения (ММР). Составные растворы полимеров с широким ММР оценивают с помощью трехмерных фазовых диаграмм, на которых область существования однофазного раствора отделена от области сосуществования фаз различного состава не линией, а поверхностью фазового равновесия.

6.3.4. Студия полимеров

Одним из видов систем полимер–растворитель является студия – гомогенные эластичные структурированные системы, представляющие собой ионные растворы высокомолекулярных соединений, макромолекулы которых связаны в пространственные сетки молекулярными силами. Такие сетки при достаточно высокой концентрации полимера могут образова-

ваться и в растворах. Основное отличие студий от раствора состоит в том, что в растворах сетки совершают флуктуации, т.е. непрерывно образуются и разрушаются под влиянием теплового движения, а в студии сетка при нормальных условиях устойчива и под действием теплового движения не разрушается.

Основное свойство студий – большие обратимые деформации при практически полном отсутствии текучести. Студии образуются при сильном набухании сшитых полимеров (тип *IA*), частичной кристаллизации полимеров из умеренно концентрированных растворов (тип *IB*) или при снижении активности растворителя в результате изменения температуры системы или добавления в раствор осадителя (тип *II*). В студиях типа *IA* и *IB* узлы пространственной сетки образованы поперечными химическими связями соответственно между макромолекулами или локальными кристаллическими образованиями. Структура студий типа *II* образована концентрированной фазой, возникшей при распадении раствора полимера на две сосуществующие в равновесии фазы. При повышении температуры студии типов *IA* устойчивы вплоть до температуры кипения ($T_{кип}$) растворителя; студии типа *IB* могут плавиться, если температура плавления кристаллитов ниже $T_{кип}$ растворителя; студии типа *II*, как правило, образуют однофазный раствор.

Примером студий *I* типа являются набухшие вулканизаты каучуков, набухшие сетчатые сополимеры стирола и дивинилбензола и др. В результате самопроизвольного набухания они образуют равновесные термодинамически устойчивые однофазные студии. Равновесная степень набухания зависит от степени сшивания полимера, температуры и природы растворителя.

На рис. 6.8 представлена типичная фазовая диаграмма студий типа *IA*, который образовался при набухании пространственно-сшитого полимера в жидкую, плохо растворяющую его жесткую среду. Прямая на графике является геометрическим местом точек, которые соответствуют равновесной степени набухания при данной температуре, т.е. границей существования равновесных однофазных студий. Область, лежащая справа от прямой, – неравновесные однофазные студии, которые при данной температуре могут еще поглощать жидкость. Чем лучше растворитель, тем больше при прочих равных условиях равновесная степень набухания, тем больше прямая смещена влево.

Диаграммы состояния студий *II* типа имеют вид параболы. Для систем с ВКТС характерна диаграмма состояния, представленная на рис. 6.5, а, для систем с НКТС – на рис. 6.5, б. Справа от правой ветви кривой находится область, отве-



Рис. 6.8. Диаграмма состояния (температура–концентрация полимера) студий типа *IA*

чающая однофазным неравновесным студиком, которые при постоянной температуре могут поглощать какое-то количество низкомолекулярной жидкости. Область внутри кривой отвечает двухфазным студикам, в которых происходит процесс симергиса, т.е. наблюдается отделение из твердой фазы исходной жидкости или очень разбавленного раствора. В конечном итоге такая система должна расслоиться на две фазы.

Двухфазные студии образуются при охлаждении растворов желатинизатора раствора полиакрилонитрила в диметилформамиде и т.д. Если полимер способен кристаллизоваться, то образующийся студень имеет кристаллическую структуру. Это наблюдается, например, при охлаждении раствора подивинилового спирта в этиленгликоле или глицерине. Диаграмма состояния кристаллических студий имеет вид, представленный на рис. 6.7. Область под кривой отвечает кристаллическому студню, а продолжающийся в течение некоторого времени процесс кристаллизации сопровождается симергисом низкомолекулярной жидкости.

Студии широко применяют при переработке полимеров, в частности, в химические волокна. Студиеобразное состояние играет важную роль в процессах метаболизма – обмена веществ в живых клетках. Многие организмы находятся в состоянии подивинилового равновесия с водной средой, и их свойства подивиниваются закономерностям, характерным для студий. В последнее время созданы «умные» материалы на основе гидрогелей – студиеобразных полимерных водных систем. Они демонстрируют обратимое набухание в электродных в десятки и сотни раз, регулируемое путем изменения температуры и воздействия электрических полей. Их используют в мембранах с регулируемой проницаемостью, при создании запаса лекарственных средств в определенных частях организма, в качестве сорбентов и др.

6.3.5. Гелеобразование

Гелеобразование (желатинирование, желирование, желатинизация, студнеобразование, застудивание) – переход жидких микрогетерогенных или однородных систем (дисперсных систем, растворов, расплавов) в «твердоеобразное» состояние гели или студня. В отличие от студней *гели* – дисперсные системы, образующиеся из зольей, т.е. коллоидных систем с жидкой дисперсионной средой («коллоидных растворов»). Гели образуются в процессе полной или частичной коагуляции зольей в результате сцепления частиц твердой дисперсной фазы и удерживания жидкой дисперсионной среды в ячейках возникшей структуры. Гелеобразование обусловлено возникновением в объеме жидкой системы пространственной фазовой или молекулярной сетки (каркаса), которая лишает систему текучести и придает ей некоторые свойства твердого тела – эластичность, пластичность, хрупкость, прочность.

Зоны, отвердевающие во всем объеме без выпадения осадка и нарушения однородности системы, образуют *гели*. Выпавший в осадок коагулят зели называют *коагулятом*, гели с водной дисперсионной средой – *золами*, а с жидкой углеводородной средой – *орозолами*. В структуре гелей контакт между частицами осуществляется через тонкую прослойку дисперсионной жидкости за счет слабых ван-дер-ваальсовых сил. Характерные свойства такой структуры – малая прочность, пластичность, эластичность и *вискоэластики*, т.е. способность самопроизвольно обратимо восстанавливаться после механического разрушения. Чем больше асимметрия твердых частиц, тем при более низком содержании дисперсной фазы возможно гелеобразование.

При удалении из гелей жидкой среды (например, высушиванием) образуются *аэрогели*, или *аэрозоли* (последний термин относят и к высушенным обратимо набухающим студням) – микропористые тела, в которых обмен коагуляционных контактов между частицами возникает адгезионные или когезионные контакты. Такие системы лишены эластичности и тиксотропных свойств, они разрушаются необратимо. Их используют как сорбенты и носители катализаторов.

В химии и технологии полимеров гелеобразованием принято называть превращение реакционной смеси в процессе поликонденсации из жидкой среды в неплавкий и нерастворимый студнеобразный продукт. В момент, когда система внезапно теряет текучесть (момент *гелеобразования*), происходит сшивка растущих полимерных цепей и возникает трехмерная молекулярная сетка, пронизывающая весь объем смеси.

Продолжение процесса поликонденсации после гелеобразования увеличивает массовую долю трехмерного «геля» в реакционной смеси вследствие участия в реакциях непрореагировавших исходных компонентов. Однако из-за прогрессирующего замедления реакции поликонденсации по мере гелеобразования в конечном продукте всегда остается некоторое количество низкомолекулярных веществ. При удалении избыточного растворителя из конденсационных структур образуются полимерные *аэрогели*, которые используют в производстве тонкопористых материалов: искусственной кожи, пенообразных смол, мембранных фильтров и др.

6.5.5. Пластификация

Широкое практическое применение эффекты разделения компонентов в системах полимер–растворитель нашли в *пластифицированных полимерах*. *Пластификация* – введение в полимеры низкомолекулярных веществ (пластификаторов), повышающих эластичность и (или) пластичность полимерного материала в условиях его переработки и (или) эксплуатации.

Хотя практика пластификации полимеров имеет более чем вековую историю, теоретические основы ее были разработаны лишь в 1960-х годах благодаря усилиям советского физикохимика В.А. Каргина и созданной им научной школы. Согласно современным представлениям, различают два вида пластификации – молекулярную и структурную.

Молекулярная пластификация основана на термодинамической совместности пластификатора и полимера. В этом случае пластификатор ослабляет силы взаимодействия между макромолекулами и обуславливает образование истинного раствора полимера. Совместимость зависит от природы полимера и пластификатора и может быть охарактеризована диаграммой фазового состояния компонентов системы в координатах состав–температура. Структурная пластификация возникает при введении в полимер относительно малых количеств низкомолекулярных веществ, практически несовместимых с полимером. Пластификатор распределяется между элементами надмолекулярной структуры полимера, облегчая взаимное перемещение агрегатов макромолекул.

Введение пластификатора в полимер существенно снижает его температуру стеклования (T_g) и вязучести (T_v). Снижение T_g позволяет расширить температурную область высокоэластического состояния полимеров, т.е. повысить их морозостойкость. Понижение T_g и вязкости полимерных расплавов существенно облегчает переработку полимеров. Понижение T_g и T_v имеет большое технологическое значение для переработки таких полимеров, у которых эти температуры лежат вблизи или даже выше температуры их химического разложения.

Существует ряд теорий, предсказывающих величину снижения T_g при пластификации некристаллических полимеров. Советский физик С.Н. Журков показал, что при пластификации полярных полимеров полярными пластификаторами снижение T_g пропорционально числу молекул пластификатора n , сорбированных полярными группами полимерной цепи: $\Delta T_g = k(c/M) = kn$, где k – коэффициент, не зависящий от природы пластификатора, c – концентрация пластификатора, M – его молекулярная масса. В этом случае механизм пластификации сводится к экранированию молекулами пластификатора активных (полярных) групп полимерной цепи, которые определяют T_g полимера до введения пластификатора. В соответствии с правилом Каргина–Малынского (Ю.М. Малынский – советский физикохимик) введение равных объемов различных пластификаторов понижает T_g неполярных и слабополярных полимеров на одну и ту же величину: $\Delta T_g = k\phi$, где k – коэффициент, ϕ – объемная доля пластификатора. Правило выведено из предположения о том, что основную роль при пластификации играет не ослабление межмолекулярного взаимодействия, а чисто геометрический эффект уменьшения пространственных затруднений при перемещении сегментов макромолекул (стерический фактор). Од-

нако эти закономерности справедливы лишь для небольших концентраций пластификатора.

Взаимодействие пластификатора и полимера предполагает наличие свободного объема – разности между удельными объемами вещества при данной температуре и абсолютном нуле. Согласно теории пластификации, основанной на теории свободного объема, при прочих равных условиях снижение T_g тем больше, чем ниже температура стеклования пластификатора.

Приведенные выше закономерности справедливы лишь в том случае, если полимер и пластификатор термодинамически совместимы друг с другом. При содержании пластификатора, большем предела его совместимости с полимером, T_g не зависит от концентрации пластификатора.

Как уже отмечено, при полной пластификации возникает не только T_g , но и T_m . Для гибкоцепных полимеров протяженность области высокоэластического состояния увеличивается непрерывно по мере увеличения содержания пластификатора (рис. 6.9, а). Для жесткоцепных полимеров высокоэластическое состояние может не проявляться совсем или проявляться очень слабо. В некоторых случаях разность $T_m - T_g$ может оставаться неизменной или даже увеличиваться при введении относительно небольших количеств (до 20 – 30 %) пластификатора (рис. 6.9, б).

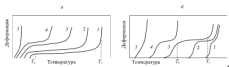


рис. 6.9. Понижение температуры переходов пластифицированного гибкоцепного (а) и жесткоцепного (б) полимеров: 1 – исходный полимер, 2, 3, 4 – пластифицированные полимеры (в порядке увеличения концентрации пластификатора); 5 – раствор полимера в пластификаторе (T_g и T_m показаны на каждом рисунке только для одной кривой)

Температура стеклования кристаллического полимера при пластификации снижается аналогично тому, как это наблюдается для некристаллизующихся полимеров. Пластификатор концентрируется в аморфных областях полимера и в свободном объеме между кристаллическими образованиями. Понижение температуры плавления T_m , происходящее в таких системах, обусловлено изменением термодинамических условий растворения кристаллитов. В результате пластификации T_m кристаллических полимеров (а также T_g , близкая к T_m) снижается, но значительно меньше, чем T_g . По мере увеличения концентрации пластификатора температурный интервал между T_m и T_g расширяется.

Таким образом, физико-химическая сущность пластификации состоит в изменении вязкости системы полимер-растворитель, увеличении гибкости макромолекул и подвижности надмолекулярных структур, что приводит к снижению температур стеклования и текучести, а также к изменению физических свойств пластифицированного полимера – прочности, хрупкости, диэлектрических потерь и т.д.

В результате пластификации возрастают высокоэластические деформации твердых полимеров. Модуль упругости, прочность и другие механические свойства полимера непрерывно снижаются с увеличением концентрации пластификатора. Однако в ряде случаев при введении небольших количеств пластификатора прочность полимеров повышается (явление *аномальной вязкости*). Антипластификация свойственна жесткоцепным полярным полимером (долякарбонаты, гетероцепные полиэферы, триацетат целлюлозы и др.), но иногда возникает и в гибкоцепных неполярных полимерах (например, в полиэтилене). Наиболее эффективные антипластификаторы – совместимые с полимером вещества, содержащие полярные атомы (хлор, азот, кислород, серу) и имеющие высокую T_g . Антипластификация – результат ограничения подвижности макромолекул под действием нескольких факторов, прежде всего уменьшения свободного объема полимера и взаимодействия между полярными группами макромолекул и молекул пластификатора, приводящего к повышению жесткости макромолекул. Для кристаллизующихся полимеров, по мнению советских физикохимиков С.П. Панкова и Б.П. Шаромана, более вероятен механизм антипластификации, состоящий в упорядочении и повышении жесткости надмолекулярной структуры полимера вследствие увеличения подвижности макромолекул при введении пластификатора.

6.4. Термодинамика полимерных сеток

К полимерным сеткам относят пространственные структуры в полимерах, цепи которых соединены между собой химическими связями (*сшитые*, или *сшивчатые*, полимеры, см. рис. 4.1).

Сшитые полимеры получают соединением (сшиванием) макромолекул или отверждением реакционноспособных олигомеров. При сшивании обычно образуются поперечные ковалентные связи между соседними макромолекулами. Такой способ широко используют для получения редкосетчатых эластичных полимеров вулканизацией каучуков. Отверждение полифункциональных мономеров или олигомеров, осуществляемое по механизмам полимеризации или поликонденсации, применяют для получения густосетчатых полимеров и производстве пластинок, клеев, герметиков.

6.4.1. Структура и свойства полимерных сеток

Закономерности образования сшитых полимеров описывает статистическая теория гелеобразования, рассматривающая этот процесс как попережное сшивание или рост и разветвление полимерных цепей с возникновением на определенной стадии реакции бесконечной пространственной сетки (геля). Она является пространственной структурой, которая образована полимерными цепями, соединенными между собой в узловых точках (узлах). Число цепей, сходящихся в одном узле, называют функциональностью полимерной сетки (f). Чаще всего $f = 4$ (тетраэдрическая сетка). Важнейшие структурные характеристики полимерной сетки:

M_c – молекулярная масса отрезка цепи между узлами сетки;

N_c – число цепей, заключенных между узлами сетки, в единице объема (частота узлов сетки);

ν_c – число молей цепей, заключенных между узлами сетки, в единице объема;

ν_u – число узлов сетки в единице объема.

Эти параметры связаны между собой соотношениями

$$\nu_c = \frac{\rho}{M_c} = \frac{N_c}{A}, \quad \nu_u = \frac{N_c f}{2}, \quad (6.32)$$

где ρ – плотность сшитого полимера; A – постоянная Авогадро.

Глубину, или меру, сшивания характеризуют показателем сшивания γ_s – числом поперечных связей или сшитых повторяющихся звеньев, приходящихся на одну макромолекулу, и степенью сшивания β_s – долей сшитых звеньев, приходящихся на одну макромолекулу:

$$\gamma_s = \frac{M_s}{M_c}, \quad \beta_s = \frac{M_s}{M_c}, \quad \gamma_s = \beta_s P_n, \quad (6.33)$$

где M_s и P_n – средняя молекулярная масса и степень полимеризации исходных макромолекул соответственно; M_c – молекулярная масса повторяющегося мономерного звена.

Согласно статистической теории, при сшивании единичных макромолекул бесконечная сетка образуется в точке гелеобразования (т.г.) при

$$(\gamma_s)_{c,г} = 1 \quad \text{и} \quad (\beta_s)_{c,г} = \frac{1}{P_n - 1} = \frac{1}{P_n}. \quad (6.34)$$

Если к сшиванию способны не все звенья макромолекулы, а только их некоторая доля z (например, в сополимерах), то

$$\langle \beta_i \rangle_{cl} = \frac{1}{M_i^*}. \quad (6.35)$$

Для количественного описания связи структуры и свойств полимерных сеток используются понятие идеальной полимерной сетки. Ее представляют как бесконечную пространственную структуру, образованную абсолютно гибкими цепями одинаковой длины, концы которых соединены в узлах, причем расстояние между узлами подчиняется нормальному закону распределения (распределение Гаусса). Для такой сетки характерно отсутствие дефектов и пересечений, а также аффинность (родственность) структуры после деформирования, т.е. пропорциональность изменения расстояний между узлами сетки величине деформации образца.

В кинетической теории высокоэластичности установлена количественная связь равновесных параметров упругости идеальных сеток с их структурными параметрами:

$$E_{cl} = 3G_{cl} = 3N_s kT = 3\nu_s RT = \frac{3\rho RT}{M_c}, \quad (6.36)$$

$$\sigma = \nu_s RT \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right), \quad (6.37)$$

где E_{cl} и G_{cl} – равновесные модули упругости соответственно при растяжении и сдвиге; k – постоянная Больцмана; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; σ – напряжение растяжения, рассчитанное на исходное сечение образца; $\lambda = L/L_0$ (L и L_0 – равновесная длина растянутого и исходного образца соответственно).

Равновесное набухание в растворителях приводит к изменению упругих свойств идеальной сетки в соответствии с уравнением

$$\sigma = \nu_2^N \nu_s RT \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right), \quad (6.38)$$

где ν_2 – объемная доля полимера в набухом образце.

Большинство сшитых полимеров представляют собой вещества, находящиеся в стеклованном (ниже T_g) или высокоэластическом (выше T_g) состоянии. Температура стеклования сшитого полимера возрастает пропорционально числу узлов. Теоретически установлена зависимость

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_g} = \frac{2}{P_c}, \quad (6.39)$$

где $T_{\text{ст}}$ – температура стеклования линейного полимера того же химического состава, что и сшитый полимер; P_c – число атомов в основной цепи макромолекулы, заключенных между узлами сетки.

Ниже $T_{\text{ст}}$, когда гибкость цепей мала, механические свойства сшитых полимеров аналогичны свойствам полимеров с линейной или разветвленной формой макромолекул в стеклообразном состоянии и мало зависят от частоты узлов сетки. Деформации сшитых полимеров при нагружении ниже $T_{\text{ст}}$ преимущественно упругие, разрушение образцов обычно хрупкое.

Физические свойства сшитых полимеров выше $T_{\text{ст}}$, особенно редкосетчатых, в наибольшей степени определяются частотой узлов полимерной сетки и в меньшей степени ее химической природой. Упругость и набухание сшитых полимеров в низкомолекулярных жидкостях при температурах выше $T_{\text{ст}}$ удовлетворительно описываются уравнениями (6.36) – (6.38), предложенными для идеальных сеток (неидеальность структур учитывают с помощью поправочных коэффициентов). Разрушение сетчатых полимеров при растяжении выше $T_{\text{ст}}$ подчиняется закономерностям высокоэластического разрыва макромолекул.

Влияние концентрации узлов на прочность сетчатых эластомеров неоднозначно. Прочность возрастает с ростом числа узлов вследствие увеличения энергии взаимодействия цепей, но уменьшается из-за снижения усиливающего эффекта ориентации цепей при растяжении сшитых образцов. Поэтому для редкосетчатых сшитых полимеров зависимость прочности от концентрации узлов c_1 вначале проходит через максимум (рис. 6.10). Дальнейшее увеличение концентрации узлов может привести к увеличению разрушающего напряжения из-за изменения механизма разрушения сетки при переходе полимера из высокоэластического в стеклообразное состояние.



Рис. 6.10. Типичный вид зависимости разрушающего напряжения при растяжении сшитых полимеров от концентрации узлов полимерной сетки

Различие между линейными и сетчатыми полимерами по механическим свойствам состоит в следующем. В линейных полимерах релаксация приводит с течением времени к практически полному исчезновению наложенной, а в полимерных сетках – к установлению так называемого равновесного напряжения, отличного от нуля. К классу сетчатых полимеров относят высокоэластические материалы – резины и сшитые эластомеры, деформация которых в обычных условиях эксплуатации близка к равновесной.

Физическая природа высокоэластической деформации отлична от деформации твердых тел, но сходна с молекулярно-кинетической (энтропийной) природой упругости газов. Например, равновесное напряжение в деформированной резине, как и давление сжатого газа при заданном объеме, пропорционально абсолютной температуре. Таким сочетанием в высокоэластических материалах свойств трех агрегатных состояний свойственно только полимерам и является уникальным.

Каучуки и резины, некоторые каучукоподобные полимеры, а также набухшие жесткоцепные полимеры являются высокоэластическими материалами в различных интервалах температур в диапазоне примерно от -100 до $+200$ °C. Высокоэластические материалы широко применяют в технике для изготовления резинотехнических изделий (уплотнителей, клапанов, амортизаторов и др.), автомобильных и авиационных шин, специальных деталей. Основные физико-технические характеристики высокоэластических материалов – низкий модуль упругости и хорошая амортизирующая способность. Требование стабильности этих показателей ограничивает области использования резины такими интервалами температуры и частотно-временными режимами, в которых деформации близки к равновесным. Определение этих областей требует привлечения представлений термодинамики высокоэластической деформации.

6.4.2. Уравнение состояния полимерных сеток

Приведенные в 6.1.5 соотношения лежат в основе термодинамической теории высокоэластической деформации. Они строго применимы только к обратимым (равновесным) процессам деформации полимера, которые реально осуществимы. При эксплуатации в составе технических изделий полимеры подвергаются воздействию физико-химических факторов, приводящих к необратимому изменению исходной структуры и свойств (например, термическая деструкция цепей или узлов пространственной сетки). Однако в тех случаях, когда химическими процессами пренебречь нельзя, их можно учесть.

Состояние полимерных сеток (или сетчатых полимеров) удобно рассмотреть на примере резины – сшитых полимеров с гибкими цепями, обладающих способностью к большим обратимым (высокоэластическим) деформациям. Если деформирование резины проводить медленно (равновесная деформация), то она подобна упругому телу. Именно для такого режима деформирования применимы соотношения термодинамики.

Высокоэластичность резины в отличие от обычных твердых тел связана с изменением при деформировании конформационной энтропии полимерных цепей, упругость которых зависит от изменения внутренней энергии. Динамику растяжения полимерных сеток рассмотрим, используя

свободную энергию Гельмгольца. Основное термодинамическое соотношение получим после подстановки (6.17) в уравнение (6.21):

$$d\psi = -SdT - p dV + F dL. \quad (6.40)$$

Тогда зависимость растягивающей силы F от длины L образца растянутой резины при постоянных температуре и объеме задается уравнением

$$F = \left(\frac{\partial \psi}{\partial L} \right)_{T, V}. \quad (6.41)$$

По аналогии с газами, для которых уравнение $p = -(\partial \psi / \partial V)_T$ есть уравнение состояния газа, выражение (6.41) можно назвать *уравнением состояния полимерной цепи (резины)*.

Если деформирование резины проводить при постоянной температуре (что для медленных процессов легко осуществимо), то из уравнения (6.19) следует

$$d\psi = dU - T dS, \quad (6.42)$$

а с учетом формул (6.15) и (6.18) получаем

$$d\psi = -\delta A + dW, \quad (6.43)$$

где $dW = -p dV + F dL$ – элементарная работа внешних сил при изотермической деформации резины. Отсюда

$$F = \left(\frac{\partial W}{\partial L} \right)_{T, V} = \left(\frac{\partial \psi}{\partial L} \right)_{T, V}. \quad (6.44)$$

У образца в недеформированном состоянии ($L = L_0$) энергия Гельмгольца минимальна, что соответствует условию $(\partial \psi / \partial L)_{T, V} = 0$ и, следовательно, $F = 0$. Для малых деформаций растягивающая сила пропорциональна удлинению:

$$F = \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial L^2} \right)_{T, V, L_0} (L - L_0), \quad (6.45)$$

что соответствует закону Гука (см. 8.2).

Силу, как и свободную энергию, можно представить состоящей из двух слагаемых: $F = F_1 + F_2$, где первый член – это часть силы, затрачиваемой на изменение внутренней энергии образца, а второй – на изменение энтропии. Используя уравнения (6.40)–(6.42), получаем

$$F = \left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_{T, V} - T \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T, V} = \left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_{T, V} + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{L, V}$$

или

$$F_U = \left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_{T,\sigma} = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{L,\sigma}, \quad (6.46)$$

Равенство (6.46) имеет важное значение для теории высокоэластичности. С его помощью, используя экспериментальные данные, определяют изменение внутренней энергии и энтропии при равновесной деформации полимерной сетки. Для этого экспериментально находят серию температурных зависимостей равновесной силы F в образцах различной длины L и определяют при фиксированной температуре T значения частных производных $(\partial F / \partial T)_L$ по наклону касательной к кривой $F(T)$ в точке, соответствующей выбранной температуре (рис. 6.11).



Рис. 6.11. Зависимость равновесной растягивающей силы F от температуры T

Деформированное состояние полимера при одноосном растяжении-сжатии характеризуют значениями p , T , V , а также условным напряжением σ , рассчитанным на начальное поперечное сечение образца ($\sigma = F / A_0$), и кратностью растяжения $\lambda = L / L_0$. Характеристической термодинамической функцией с независимыми переменными p , T , λ является свободная энергия Гиббса G (6.20). Используя дифференциал функции Гиббса (6.22), получают соотношение, из которого может быть найдено уравнение состояния резины $\sigma = \sigma(\lambda, p, T)$ следующего вида:

$$\sigma = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial G}{\partial \lambda} \right)_{p,T} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial U}{\partial \lambda} \right)_{p,T} - T \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda} \right)_{p,T} + \frac{p}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial \lambda} \right)_{p,T}, \quad (6.47)$$

Третьим членом в правой части этого выражения можно пренебречь, поскольку объем V полимерного образца практически не меняется при растяжении, а гидростатическое (атмосферное) давление p мало. Первый и второй члены характеризуют изменение внутренней энергии и энтропии полимеров при деформировании образца. В силу этого выражение (6.47) упрощается и принимает вид

$$\sigma = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial U}{\partial k} \right)_{\rho, T} - \frac{T}{V_0} \left(\frac{\partial S}{\partial k} \right)_{\rho, T}. \quad (6.48)$$

По аналогии с идеальным газом идеальным высокоэластическим материалом можно считать такой полимерный материал, в котором при изотермическом деформировании образца возникает напряжение только из-за изменения энтропии. Уравнение состояния в этом случае принимает вид

$$\sigma = - \frac{T}{V_0} \left(\frac{\partial S}{\partial k} \right)_{\rho, T}. \quad (6.49)$$

Напряжение, рассчитанное на истинное сечение образца, $\sigma_s = \lambda \sigma$, поэтому

$$\sigma_s = - \frac{\lambda T}{V_0} \left(\frac{\partial S}{\partial k} \right)_{\rho, T}. \quad (6.50)$$

Это уравнение хорошо описывает высокоэластическую деформацию сшитых полимеров. Сравнение с результатами эксперимента показало, что высокая эластичность каучукообразных полимеров действительно обусловлена главным образом изменением энтропии при деформировании. Путем анализа экспериментальных результатов с применением выражения (6.48) обнаружено, что в отсутствие кристаллизации вулканизированная резина при растяжении ведет себя как идеальная почти до разрыва (рис. 6.12, кривая 1), т.е. $(\partial U / \partial k)_{\rho, T} = 0$.

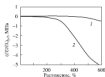


Рис. 6.12. Зависимость, иллюстрирующая вклад внутренней энергии в напряжение при деформировании сшитого натурального каучука (2% серы) при $T = 80^\circ\text{C}$ (кривая 1, кристаллизация при растяжении отсутствует) и $T = 25^\circ\text{C}$ (кривая 2, кристаллизация наблюдается при растяжении свыше 200 %)

Если высокоэластическая деформация образца обусловлена изменением энтропии, то в соответствии с формулой (6.50) напряжение при заданной кратности растяжения ($\lambda = \text{const}$) должно быть прямо пропорционально абсолютной температуре, что действительно наблюдается для равновесных деформаций сшитых полимеров. Однако при небольших ($\lambda \leq 10\%$)

деформациях и постоянной длине образца $L > L_0$ напряжение падает с повышением температуры, а растет лишь при растяжении выше 10%. Это явление, названное термоэластической (или термоупругой) инверсией, связано с тепловым расширением полимера, которое приводит к увеличению начальной длины L_0 образца и, следовательно, к уменьшению λ при $L = \text{const}$. Поэтому с повышением температуры длина образца L может стать равной или даже меньшей L_0 . В это время напряжение растяжения в полимере переходит в напряжение сжатия. Точку инверсии на шкале деформаций находят из условия $(\partial F / \partial T)_{p,L} = 0$. Для резины из натурального каучука это условие выполняется при $\lambda = 1,085$, что соответствует растяжению 8,5%.

Таким образом, из сравнения термодинамических соотношений с экспериментальными данными следует, что природа упругости полимерных сеток в высокоэластическом состоянии (т.е. при температурах выше температуры стеклования) энтропийная. Деформация синтетических резин характеризуется большими значениями (сотни процентов). Энтропийная природа деформирования полимерных сеток, находящихся в высокоэластическом состоянии, приводит к тепловым эффектам, противоположным тем, которые наблюдаются у обычных твердых тел.

Термодинамика изучает наиболее общие свойства макроскопических систем, находящихся в состоянии равновесия, и фазовые переходы между ними. Она построена на фундаментальных принципах, которые являются обобщением результатов многочисленных экспериментов и действуют независимо от природы компонентов системы. Благодаря закономерности соотношения между физическими величинами, к которым приводит термодинамика, носит универсальный характер. Теория термодинамических потенциалов, общее условие равновесия гетерогенных систем – правило фаз, распределение Гиббса составляют основу статистической физики. Применение законов термодинамики к конденсированным телам позволяет, не рассматривая деталей взаимодействия частиц, получить, исходя из общих принципов, систему уравнений переноса, т.е. уравнения гидродинамики, тепло- и электропроводности, диффузии и др. Предсказания термодинамики плодотворны при описании физических свойств полимерных систем, состоящих из макромолекул.

Глава 7

ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА

Явления переноса – необратимые процессы движения и взаимодействия частиц, в результате которых в веществе происходят переносы массы, энергии, импульса зарядов и энергии, а также осуществляется вязкое течение конденсированных тел. Причина явлений переноса – наличие в веществе градиентов температур, концентрации, напряженности поля и других физических величин. Перенос массы, зарядов и энергии происходит в направлениях, обратных градиентам. В результате процессов переноса изолированное от внешних воздействий вещество приближается к состоянию термодинамического равновесия.

Общая теория явлений переноса основана на представлениях термодинамики неравновесных процессов. Термодинамический подход к описанию последних предложен в 1854 г. английский физик В. Томсон (лорд Кельвин) (W. Thomson (Kelvin)) и в начале 1920-х годов развил американский физикотехник лауреат Нобелевской премии (1968 г.) Л. Онслер (L. Onsager). Теория явлений переноса развита в трудах (1940–60 годы) бельгийского физика нобелевского лауреата (1977 г.) П.Р. Прюгюма (P.R. Prigogine), немецкого физика Дж. Мейстера (J. Meitner), бельгийца С. де Гроота (S. de Groot). Явления переноса в конденсированных телах изучает физическая химия – раздел статистической физики, в котором неравновесные процессы в веществе трактуем с позиций молекулярно-кинетической теории. Теория явлений переноса развита на представлении неравновесной статистической механики, основанные на работах Луисвилля (Ж. Луисвилль (J. Livoville) – французский математик), Оно описывает (1838 г.) функцию распределения плотности вероятности частиц в фазовом пространстве – многомерном пространстве, осiami которого служат все обобщенные координаты и импульсы системы, состоящей из множества частиц.

7.1. Феноменологическая теория

Феноменологическая теория – теория, построенная на результатах экспериментов. Цель феноменологической теории явлений переноса – установить параметры неравновесных процессов в веществе, находящемся в состоянии, которые незначительно отличаются от равновесных. *Неравновесный процесс* в термодинамике – физический процесс, включающий неравновесные состояния, т.е. состояния системы, выведенной из состояния

термодинамического равновесия (см. 6.1.2). В системе, находящейся в неравновесном состоянии, происходят необратимые процессы переноса – диффузия (см. 7.2), теплопроводность (см. 7.4) и др., которые стремятся вернуть систему в состояние термодинамического равновесия, если нет препятствующих этому факторов: отвода (или подвода) энергии и вещества из системы.

Конденсированные тела рассматриваются в теории переноса как сплошные среды (среды, наделенные вязкостью, диффузией, теплопроводностью), а параметры их состояния – как непрерывные функции координат и времени. Теория явлений переноса позволяет составить следующие уравнения для элементарных объемов V конденсированного тела.

А. Уравнения баланса плотности вещества, скорости его переноса, теплообмена и других характеристик на основе законов сохранения массы, импульса и энергии.

Заком сохранения массы k -го компонента ($k = 1, 2, 3, \dots, n$) многокомпонентного вещества: $\partial \rho_k / \partial t = - \operatorname{div}(\rho_k v_k)$, где ρ_k – плотность, v_k – массовая скорость потока частиц k -го компонента, $\rho_k v_k$ – поток массы в элементарном объеме. Суммарная плотность всего вещества $\rho = \sum_{k=1}^n \rho_k$, а уравнение зако-

на сохранения $\partial \rho / \partial t = - \operatorname{div}(\rho v)$, где v – гидродинамическая, или массовая, скорость среды (средняя скорость переноса массы), зависящая от координат и времени.

Изменение импульса элементарного объема может происходить за счет движения частиц вещества, под действием внутренних напряжений в среде P_{ik} и внешних сил F_{ik} , действующих на единицу массы k -го компонента. Заком сохранения импульса, примененный к элементарному объему среды, сводится в этом случае к основному уравнению гидродинамики – уравнению Навье–Стокса:

$$\rho \frac{dv_i}{dt} = - \sum_{j=1}^n \partial P_{ij} / \partial x_j + \sum_{j=1}^n \rho_j F_{ij},$$

где v_i – декартовы компоненты скорости v ; P_{ik} – тензор напряжений.

Заком сохранения энергии для элементарных объемов вещества представляет собой первое начало термодинамики (см. 6.1.5). Плотность полной энергии элементарного объема, равная сумме плотностей энергий кинетической, потенциальной и внутренней (энергии теплового движения частиц и энергии их короткодействующих взаимодействий), сохраняется постоянной.

Б. Уравнение баланса энтропии следует из второго начала термодинамики (см. 6.1.5). Оно отражает баланс энтропии $S = \int_V \rho s dV$ вследствие поступления в образец из окружающей среды потока энтропии J_s и воз-

никонования электроны с интенсивностью σ в образце в результате протекания в нем процессов переноса:

$$dS/dt = - \int_{\Omega} J_e d\Omega + \int_V \sigma dV,$$

где i – плотность электроны, приходящаяся на единицу массы; Ω – площадь поверхности образца; σ – удельное производство электроны в образце за единицу времени, приходящаяся на единицу объема.

В. Уравнения потоков массы, зарядов и энергии как функций градиентов термодинамических параметров конденсированного тела базируется на следующих предположках. При малых отклонениях тела от состояния термодинамического равновесия всеобратимые потоки J_i физической величины (например, диффузионные потоки вещества, тепловые потоки и т.д.) линейно зависят от термодинамических сил X_k , вызывающих отклонение тела от равновесного состояния, и описываются феноменологическим уравнением типа

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k,$$

где L_{ik} – коэффициент переноса (в термодинамике неравновесных процессов) или кинетический коэффициент (в физической кинетике).

Различают прямые и перекрестные процессы переноса.

В прямых процессах термодинамическая сила X_k вызывает поток J_k , например, градиент концентрации вещества – диффузию, массовой скорости – вязкое течение, электрического поля – электрический ток, электромагнитного излучения – поток света, градиент температуры – поток теплоты. Прямые процессы характеризуются кинетическими коэффициентами $L_{ik} > 0$. *Перекрестные процессы* – процессы переноса, в которых потоки J_i и J_k вызваны термодинамическими силами X_k и X_i при $i \neq k$. К перекрестным процессам относят термодиффузию (перенос вещества, вызванный градиентом температуры) и обратный ей процесс переноса тепла вследствие градиента концентрации (см. 7.2.1).

Одна из основных теорем теории явлений переноса – *теорема Онсагера* (1931 г.) – устанавливает связь между кинетическими (онсагеровскими) коэффициентами, определяющими интенсивность перекрестных процессов, т.е. влияние термодинамической силы X_k на поток J_i , и силы X_i на поток J_k , причем скорость изменения или производство электроны $\sigma = \sum_i J_i X_i$. Доказательство теоремы основано на термодинамической

теории флуктуаций с привлечением гипотез о механизме их затухания и обратимости переходов в конденсированных телах. Обратимость предпологает, что процесс перехода тела из одного состояния в другое допускает

через ту же последовательность промежуточных состояний, что и в процессе, но проходимых в обратном порядке.

Согласно *теореме Пригожина* (1947 г.), если внешние силы присутствуют достаточно долго, равновесное состояние, то его стационарному (т.е. неравновесному, но постоянному во времени) состоянию соответствует минимум производства энтропии. Когда конденсированное тело находится в состоянии термодинамического равновесия, удельное производство энтропии в нем $\sigma = 0$. В общем случае полное производство энтропии

$$S = \int \sigma(x) dV = \sum_{\alpha} \int X_{\alpha}(x) L_{\alpha} X_{\alpha}(x) dV,$$

где $\sigma(x)$ – локальное производство энтропии, а интегрирование ведут по объему V системы.

С позиций физической кинетики многие явления переноса можно описать, решая кинетическое уравнение Больцмана – основное уравнение теории неравновесных процессов:

в диэлектриках – для фононов кристаллической решетки, что позволяет объяснить перенос теплоты и поглощение звука в диэлектриках;

в металлах – для электронов, взаимодействующих с колебаниями решетки, что объясняет термоэлектрические, гальваномагнитные и термомагнитные явления, скин-эффект и другие кинетические эффекты, рассмотренные в 7.3;

при облучении конденсированных тел – для быстрых частиц и вторичных частиц, возникающих при столкновениях, с учетом фотоэффекта, комптоновского рассеяния и др. (см. 11.2), что дает возможность вычислять коэффициенты поглощения и рассеяния быстрых частиц.

О значении упомянутого в начале главы уравнения Лауэнга для теории явлений переноса свидетельствуют следующие примеры. Приближенное решение уравнения для близких к равновесному состоянию жидкости приводит к уравнению теплопроводности в Навье–Стокса. С помощью этих уравнений получены выражения для кинетических коэффициентов диффузии, теплопроводности и вязкости конденсированных сред. Эти выражения, называемые *формулами Грина–Кубо*, связывают кинетические коэффициенты (коэффициенты самодиффузии D , теплопроводности λ , сдвиговой вязкости η , объемной вязкости ζ) с пространственно-временными корреляционными функциями плотностей потоков энергии частиц, составляющих конденсированное тело. Они установлены в 1952–1954 гг. американским физиком М. Грином (M. Green) с помощью теории марковского процессов (специальный вид случайных процессов, назван по имени русского математика А.А. Маркова) и в 1957 г. японским физиком Р. Кубо (R. Kubo) с помощью теории реакции статистической системы на внешние возмущения.

Теория явлений переноса позволяет вычислить обобщенную восприимчивость конденсированных сред (обобщенная восприимчивость – характеристика отклика среды на внешние воздействия), которая является мерой реакции конденсированного тела на включение внешнего физического поля. Ее можно выразить через так называемые функции Грина с усреднением по состоянию тела, которое может быть и неравновесным. Функция Грина – одна из основных величин квантовой теории поля, определяющих движение частиц и состояние физических полей.

В гетерогенных конденсированных телах возникновение разности электрических потенциалов, перепадов давления, температуры и т.д. обуславливает образование необратимых потоков заряда, вещества и энергии. Эти потоки связаны с термодинамическими силами линейными соотношениями. Поверхностные явления в гетерогенных телах сопровождаются производством энтропии. Прежде всего это электростатические явления – перенос массы и заряда вследствие перепада электрического потенциала и давления. Электростатические явления обуславливают фильтрацию и термодинамические эффекты – перенос массы и теплоты в жидком гелии.

Теория явлений переноса в конденсированных телах описывает перенос энергии электронного возбуждения к невозбужденным атомам и люминесценция во время протекания процессов испускания, поглощения и рассеяния излучений.

Итак, теория явлений переноса в конденсированных средах имеет много направлений, описывающих кинетику физических явлений разной природы – диффузию, вязкость, термодиффузию, теплопроводность, электрическую проводимость, термоэлектрические и другие процессы, которые рассмотрены ниже.

7.2. Диффузия

Диффузия – движение частиц вещества, приводящее к переносу массы и к установлению равновесного распределения частиц в веществе. Термодинамически равновесное распределение характеризуется равенством концентраций частиц во всех частях фазы и максимумом энтропии в ней. Диффузия – один из источников диссипации энергии в веществе. Различают следующие виды диффузии: самодиффузию – перенос частиц одного из компонентов фазы, броуновскую диффузию, молекулярную, нейтронов, носителей зарядов в полупроводниках, коллективную – перенос частиц в движущейся среде, турбулентную – в турбулентных потоках и др. Все виды диффузии описываются одинаковыми феноменологическими соотношениями.

7.2.1. Терминология

Главная характеристика диффузии – *диффузионный поток* J – количество вещества, переносимого в единицу времени через единицу площади поверхности, перпендикулярной направлению переноса. Изотропной по отношению к среде называют среду, в которой отсутствуют градиенты физических свойств (температуры, давления, электрического потенциала и др.), а имеется лишь градиент концентрации частиц dc/dx . Диффузионный поток в направлении x (одномерная диффузия) определяется соотношением, называемым первым законом Фика:

$$J = -D \frac{dc}{dx}, \quad (7.1)$$

где D – коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; $c(x, t)$ – концентрация частиц на единицу длины в направлении x в момент времени t ; знак «минус» означает, что поток направлен от больших концентраций к меньшим. Величина D определяется массой и размером диффундирующих частиц, составом среды, температурой и давлением и в первом приближении не зависит от концентрации частиц (так называемое линейное приближение). Скорость накопления диффундирующего вещества в данной точке конденсированного тела характеризуется вторым законом Фика:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2}. \quad (7.2)$$

Законы (7.1) и (7.2) открыты немецким физиком А. Фиком (A. Fick) в 1855 г.

Перенос частиц в веществе – последовательность их случайных перемещений, величина и направление каждого из которых не зависит от предыдущих. Диффузионное движение частицы в веществе характеризуют ее среднеквадратичным смещением L^2 от исходного положения за время t . Для трехмерного пространства справедливо соотношение $L^2 \sim Dt$, выведенное А. Эйнштейном, когда он занимался теорией броуновского движения. Из него следует, что коэффициент диффузии характеризует эффективность воздействия среды на частицы.

Взаимное проникновение компонентов в смесях конденсированных тел при отсутствии градиентов давления и температуры (азобарно-изобарическая диффузия) характеризуют с помощью так называемых коэффициентов взаимной диффузии. Диффузионный поток одного из компонентов бинарной смеси при одномерной диффузии

$$J_1 = -D_{12} \frac{dc_1}{dx} = D_{21} \frac{dc_2}{dx},$$

где $c_1 + c_2 = \text{const}$; $D_{12} = D_{21}$ – коэффициенты взаимной диффузии обоих компонентов.

Стимулируемая диффузия – диффузия, происходящая при воздействии на среду механических сил и физических полей. Различают следующие виды стимулированной диффузии: термодиффузию, бародиффузию и электродиффузию.

Термодиффузия – перенос компонентов смеси вследствие возникновения градиента температур. Если между частями однородной смеси поддерживать разность температур, то вследствие термодиффузии в смеси появляются градиенты концентрации компонентов. Это порождает обычную диффузию, которая уравновешивает термодиффузию. В итоге в смеси, находящейся в стационарном состоянии (когда движение частиц прекратилось), возникает разность концентраций компонентов. Такой эффект лежит в основе методов разделения изотопов, а также выделения нефтяных фракций.

Эффект Дюфура (обратный термодиффузии) – возникновение теплового потока вследствие градиента концентрации компонентов в бинарной системе газов или жидкостей. Открыт швейцарским физиком Л. Дюфуром (L. Dufore) в 1873 г. В газах разность температур при эффекте Дюфура может достигать нескольких градусов, в жидкостях она порядка 10^3 К. Разность температур сохраняется, если поддерживается градиент концентрации вещества.

Бародиффузия происходит в среде, в которой создан градиент давления. Примерами бародиффузии являются:

ускоренное проникновение жидкостей через мембраны в условиях перепада давления на мембране;

осмос – диффузия частиц растворителя через мембрану, отделяющую раствор от растворителя или раствора меньшей концентрации (характеризуется осмотическим давлением, которое нужно приложить со стороны раствора, чтобы прервать осмос);

замедление диффузии в конденсированных телах, находящихся в условиях всестороннего сжатия.

Электродиффузия – перенос ионов в конденсированных телах под действием электрического поля. Происходит интенсивно в расплавах с электронной или дырочной проводимостью (сплавы Na–K, Hg–Cd, Ga–As), а в твердых сплавах протекает значительно медленнее. На кинетику электродиффузии влияют *электронный ветер* – увеличение ионов потоком электронов проводимости и *дырочный ветер* – увеличение ионов дырками (вакансиями в зоне проводимости). Электродиффузия уравновешивается обратной диффузией и конвекцией. Ее используют для глубокой очистки металлов в жидкой фазе, выращивания монокристаллов и эпитаксиальных слоев (минимаксия – ориентированный рост одного монокристалла на поверхности другого) полупроводниковых соединений, например GaAs.

Самодиффузия – разновидность диффузии, когда диффундируют собственные частицы вещества, а его химический состав не меняется (см. также 2.1.3). Самодиффузия приводит к сращиванию прилифованных образцов из одинакового материала, спеканию порошков при пропускании через них электрического тока, растягиванию твердого тела под действием подвешенного к нему груза (*диффузионная ползучесть*).

7.2.2. Диффузия в жидкостях

Теория диффузии в жидкостях развивалась в двух направлениях. Одно из них основано на аналогии между структурой жидкости и твердого тела, другое, более фундаментальное, исходит из принципов статистической физики и представлений о локальном термодинамическом равновесии.

Теории первого типа предполагают существование в жидкости ближнего порядка. Поэтому процесс диффузии представляется в виде стадий перескока молекул из «оседлых» в соседние вакантные состояния, что связано с преодолением потенциального барьера. Такие перескоки сопровождаются перестройкой ближнего окружения молекулы. Вероятность перестройки характеризуется энтропией активации ΔS и случайным накоплением в этой области тепловой энергии E_0 (энергия активации диффузии). После перескока молекула оказывается в новом энергетически выгодном положении, а выделяющаяся энергия рассеивается в среде. Коэффициент диффузии

$$D = D_0 \exp(-E_0/RT), \quad (7.3)$$

где $D_0 = \nu \exp(\Delta S/R)$ – энтропийный фактор, $\nu = 10^{12} \text{ с}^{-1}$ – частота «тепловых ударов» молекул; R – газовая постоянная.

В более строгом варианте этой теории структура жидкости отличается от структуры твердых тел тем, что размер вакансий изменяется во времени (теория свободного объема), и перескок возможен, лишь начиная с некоторого критического размера вакансии. Диффузионное движение частиц в жидкости определяется ее вязкостью, размерами молекул и характеризуется их подвижностью $\mu = D/kT$. Параметр μ – коэффициент пропорциональности между скоростью молекулы a и движущей силой F при стационарном движении с трением ($\mu = a/F$). Повышение D с ростом температуры в жидкостях объясняется уменьшением плотности упаковки их молекул («разрыхлением структуры») при нагревании и как следствие возрастанием числа перескоков в единицу времени.

Согласно теории второго типа, жидкость состоит из очень малых элементарных объемов. В каждом из них содержится некоторое число молекул, достаточное, чтобы характеризовать состояние жидкости как фазы,

имеющей собственные термодинамические параметры (температуру, плотность и др.). Однако эти параметры в элементарном объеме не постоянны, а зависят от пространственных координат и времени. Статистическое равновесие в жидкости достигается в два этапа: сначала устанавливается локальное равновесное распределение молекул в элементарных объемах, затем вследствие диффузии, инициированной разной концентрацией молекул в элементарных объемах, в состоянии равновесия приходит весь объем жидкости. Если элементарные объемы рассматривать как термодинамически равновесные локальные подсистемы и учитывать обмен веществом, энергией и импульсом между ними на основе уравнений баланса, то задачи диффузии в жидкости решаются методами термодинамики и механики.

В растворах полимеров диффузия осуществляется за счет диффузионного движения макромолекул – направленного переноса макромолекул, возникающего вследствие градиента концентрации *сдвиг* растворенного полимера в направлении *x*. Элементарные движения макромолекулы представляют собой перемещения статистически независимых участков цепи – сегментов – и получили название «микроброуновское движение». В результате таких перемещений происходит движение всей макромолекулы в направлении *x*.

Методы описания диффузионного движения макромолекулы отличаются используемыми моделями. Если предположить отсутствие кинематического действия между сегментами, то силы трения, действующие на них при поступательном перемещении макромолекулы, складываются. Тогда коэффициент трения макромолекулы равен сумме коэффициентов трения сегментов, т.е. пропорционален степени полимеризации. Модель Киркууда–Райбана (предложена в 1948 г. американскими учеными, J. Kirkwood – физик-теоретик, J. Riseman – физикохимик) представляет макромолекулу как цепочку шарнирно соединенных бусинок. Каждой из них приписывают некоторый коэффициент трения. Коэффициент трения макромолекулы находят усреднением по всем конформациям полимерной цепи. Однако такие модели, во-первых, подходят только для жестких стержневидных макромолекул с достаточно большой молекулярной массой и, во-вторых, не учитывают эффект термодинамического набухания полимера в хорошем растворителе.

Зависимость коэффициента диффузии *D* от молекулярной массы *M* полимера определяется формулой Марка–Куна–Хауинка:

$$D = KM^{\nu},$$

где *K* и ν – постоянные (H. Mark – американский физикохимик, R. Kuhn – немецкий биохимик нобелевский лауреат, R. Haizwink – немецкой физикохимик).

Макромолекулы совершают в растворе тепловое поступательное и вращательное движение. При наложении силового поля (гидродинамического, электрического, магнитного и др.) на беспорядочно распределенные макромолекулы действует момент вращения и некоторая ориентация становится более вероятной. Если снять поле, то благодаря вращательной диффузии установится равномерное распределение ориентаций макромолекул. Коэффициент вращательной диффузии [рад²/с]

$$D_r = \frac{kT}{f_r},$$

где f_r – коэффициент вращательного трения.

Экспериментальное наблюдение диффузионных процессов в жидкостях затруднено маскирующим действием конвекционных потоков, которые не имеют ничего общего с диффузией.

7.2.3. Диффузия в твердых телах

Диффузия в твердых телах – удивительное на первый взгляд явление, которое никак не вытекает из повседневного опыта. Так, серебряные покрытия на стальных ножах и вилках, хромовые покрытия на стальных бамперах автомобиля длительно сохраняются без всяких изменений. Однако при высоких температурах (порядка 1000 °С) и серебряные, и хромовые покрытия «впитываются» в сталь в течение нескольких недель.

- Диффузия в твердых телах происходит по следующим механизмам:
- обмен местами атомов и вакансий в кристаллической решетке;
 - перемещение атомов по междоузлиям;
 - циклическое перемещение нескольких атомов;
 - обмен местами пары соседних атомов.

Поэтому коэффициент диффузии сильно зависит от плотности дефектов структуры твердого тела, увеличиваясь с ее ростом. Скорость диффузии экспоненциально увеличивается с ростом температуры при энергии активации большей, чем у жидкости.

Теория диффузии атомов, основанная на механизме перескока по вакансиям, развита российским физиком Я.И. Френкелем. Завязание вакансии атомом кристаллической решетки сопровождается переходом его через потенциальный барьер высотой ΔE . Предполагается, что после перескока в вакансию атом отдает часть своей энергии соседним атомам, прежде чем вернуться на прежнее место. Время пребывания атома в соседнем с вакансией узле

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta E/kT),$$

где τ_0 – время периода колебаний атомов кристаллической структуры ($\tau_0 \sim 10^{-13}$ с). Тогда коэффициент самодиффузии

$$D_s = \frac{a^2}{\tau_0} \exp(-W/kT),$$

где $W = U + \Delta E$ – энергия активации; U – энергия образования вакансии; a – постоянная решетки. Для разных решеток значение W отличается мало, а a и τ_0 – достаточно сильно.

При самодиффузии в кристаллах поток атомов одного вида может превосходить идущий в обратном направлении поток атомов другого вида, если имеются стоки для несовершенствованных вакансий, а возможно, и атомов. В результате образуются поры, ослабляющие устойчивость кристаллической решетки как механической системы, что приводит к смещению кристаллических плоскостей (*эффект Киркендалла*, открыт в 1947 г. американским физиком E. Kirkendall). Последствия взаимной диффузии в сплавах можно зарегистрировать по перемещению «инертных» меток – тонких ($d \sim \text{мкм}$) проволочек из Mo или W, помещенных в зону диффузии. В табл. 7.1 приведены значения коэффициента диффузии веществ в конденсированных средах (и для сравнения в газах).

Таблица 7.1. Коэффициенты диффузии D при атмосферном давлении в различных температурах T

Диффундирующее вещество	Диффузионная среда	T , °C	D , м ² /с
Водород (газ)	Кислород (газ)	20	$0,7 \cdot 10^{-4}$
Этановый спирт (газ)	Воздух (газ)	20	$0,1 \cdot 10^{-4}$
Поваренная соль	Вода	20	$1,1 \cdot 10^{-4}$
Безвод (самодиффузия)	Безвод	20	$2,15 \cdot 10^{-4}$
Азот	Железо	20	$6,6 \cdot 10^{-4}$
		200	$1,62 \cdot 10^{-7}$
Углерод	Железо	20	$5,2 \cdot 10^{-14}$
		200	$1,22 \cdot 10^{-4}$
		2000	$6,9 \cdot 10^{-7}$
Медь	Никель	20	$4,6 \cdot 10^{-14}$
		200	$1,2 \cdot 10^{-14}$
Медь	Железо	20	$3,9 \cdot 10^{-15}$
		200	$5,4 \cdot 10^{-14}$
Железо	Медь	20	$4,1 \cdot 10^{-15}$
		200	$8,0 \cdot 10^{-6}$
Свинц (самодиффузия)	Свинц	260	$7,8 \cdot 10^{-15}$
Свинц	Сульфид свинца	20	$4,4 \cdot 10^{-12}$
		200	$2,9 \cdot 10^{-6}$

Коэффициент диффузии в полимерах зависит от размеров диффундирующих молекул, их физико-химического взаимодействия с фрагментами макромолекул, подвижности полимерных цепей, свободного объема полимера и неоднородности его надмолекулярной структуры. Высокие значения D при $T > T_g$ вызваны большой подвижностью фрагментов макромолекул, соответствующей высокоэластическому состоянию полимеров.

Диффузия газов в полимерах определяет газопроницаемость полимерных материалов при наличии перепада давления или температуры. Перенос через однородную полимерную мембрану характеризуется последовательно протекающими процессами адсорбции, диффузии и десорбции молекул газа. Коэффициент диффузии газов в полимерах описывают формулой (7.3), соответствующей теории перескоков в жидкости. Энергия E_0 в системах газ-полимер понижается с ростом температуры и возрастает с увеличением размеров молекул диффундирующего газа. Диапазон значений E_0 в системах газ-полимер составляет 25–50 кДж/моль.

На диффузию жидкостей сильно влияет их пластифицирующее действие на полимеры. Если диффузия жидкости не сопровождается набуханием полимера, ее перенос протекает аналогично переносу инертных газов. При набухании полимера изменяется его структура и возникает концентрационная зависимость диффузии. Так, для ряда полимеров диффузию воды можно рассматривать как «условно-фицковскую» и применять закон Фика (7.2), где D – функция концентрации c водных паров у поверхности мембраны. Для описания концентрационной зависимости используют полуэмпирическое выражение

$$D = D_0 \exp(\alpha c),$$

где α – константа; D – коэффициент диффузии, экстраполированный к нулевой концентрации влаги ($c = 0$) на зависимости $D(c)$.

Диффузия паров воды через полимерные стекла иногда не подчиняется закону Фика даже с учетом концентрационной зависимости коэффициента D . В этих случаях диффузию называют аномальной, или «нефицковской». Достаточно ясных представлений о механизме аномальной диффузии в стеклообразных полимерах пока нет. Предполагают, что изменение коэффициента диффузии во времени может быть вызвано структурными изменениями в полимере или возникновением напряжений в одном поверхностном слое мембраны, влияющих на свойства противоположного поверхностного слоя.

Поверхностная диффузия – процесс теплового перемещения частиц по поверхности конденсированного тела, происходящий в пределах термического поверхностного слоя атомов или молекул. Энергетические барьеры на поверхности, преодолеваемые диффундирующими частицами, существуют не на энергетических барьеров в объеме твердого тела. Поэтому энер-

гия активации поверхностной диффузии составляет лишь часть энергии активации объемной диффузии для той же пары диффундирующая частица–подложка. В зависимости от кристаллографической структуры подложки, степени покрытия поверхности диффузировавшим (диффундирующим веществом), температуры и других величин реализуются следующие механизмы поверхностной диффузии:

атомы перемещаются (мигрируют) по поверхности, практически не взаимодействуя между собой;

атомы образуют растущие и разрушающиеся двумерные ассоциаты;

сильно протравливаемые подложкой атомы «приверстают» в первом слое, а движение диффузанта происходит по этому слою собственных атомов;

по поверхности перемещаются двумерные слои связанных частиц диффузанта;

комбинированные механизмы.

Результатом поверхностной самодиффузии, приводящей поверхность твердого тела в более равновесное состояние может быть заметное изменение шероховатости поверхности.

Диффузия нейтронов – распространение нейтронов в твердом теле, сопровождающееся многократным изменением их энергии и направления движения в результате столкновения с атомными ядрами (см. также 11.5.1). Диффузия нейтронов подчиняется тем же закономерностям, что и диффузия атомов и молекул в газах. Уравнение диффузии тепловых нейтронов (диффундируют в среде, пока не поглотятся атомными ядрами или пока не выйдут за ее границу)

$$\frac{d\rho}{dt} = \nabla(D_s \nabla \rho) - \frac{\rho}{T} + S,$$

где $\rho(r,t)$ – число нейтронов в 1см^3 vicinity точки r в момент времени t , ∇ – дифференциальный оператор; D_s – коэффициент диффузии; T – температура; S – так называемая плотность замедления нейтронов до тепловой энергии.

Квантовая диффузия – диффузия частиц или точечных дефектов (вакансий, примесных или междоузельных атомов), обусловленная подбарьерными когерентными туннельными переходами, имеет место в твердых телах при криогенных температурах. Обычная (классическая) диффузия точечных дефектов происходит в результате так называемых барьерных термоактивационных переходов, т.е. через потенциальные барьеры, разделяющие равновесные положения частиц и дефектов в кристаллической решетке. В случае квантовой диффузии коэффициент диффузии убывает в зависимости от температуры чаще всего по степенному закону. Квантовая диффузия легких примесных частиц (например, атомов водорода) имеет

место в металлах, в точечных и линейных дефектах (вакансии, примеси, дислокации) – в твердом теле. Квантовая диффузия некоторых точечных дефектов происходит только вдоль определенных осей или плоскостей кристалла, в то время как диффузия вдоль остальных направлений является классической. Значение коэффициента квантовой диффузии при $T \rightarrow 0$ на много порядков больше, чем коэффициента классической диффузии при тех же температурах.

Квантовая диффузия квазичастиц (вакансионно, дефектов, примесей) имеет место в квантовых кристаллах (см. 3.3.2). Коэффициент квантовой диффузии дефектов $D_{\text{кв}} = v l$ определяется их скоростью туннелирования v и длиной свободного пробега l , которая ограничена их столкновениями с другими квазичастицами либо взаимодействием друг с другом. При рассеянии дефектов на фононах могут наблюдаться аномальные температурные зависимости $D_{\text{кв}}$; например, при понижении T величина $D_{\text{кв}}$ может даже возрастать. Наиболее подробно изучена квантовая диффузия примесей ${}^3\text{He}$ в кристаллах ${}^4\text{He}$. Обнаружены три режима квантовой диффузии: 1) возрастание $D_{\text{кв}}$ с понижением T ; 2) $D_{\text{кв}}$ же зависит от T , а определяется только концентрацией ${}^3\text{He}$; 3) квантовая диффузия отсутствует (так называемый режим «запирания»).

7.2.4. Значение диффузионных процессов

Диффузия играет важную роль в процессах, происходящих в живой и неживой природе, в том числе в различных областях техники.

Макромеханика изучает кинетические закономерности химических реакций, которые сопровождаются процессами переноса вещества, энергии, электрического заряда. Один из разделов макромеханики – диффузионная механика, предметом которой является влияние диффузии на кинетику реакций. Исследование закономерностей совместного протекания химической реакции и диффузии, выполненные с использованием методов современной математической физики и вычислительной техники, привели к значительным успехам в изучении горения и взрыва, электрохимической кинетики, физико-химической гидродинамики (изучает процессы переноса на границе подвижных сред и твердого тела), кристаллизации, растворения и др. Достижением макромеханики является самораспространяющийся высокотемпературный синтез – химический процесс, протекающий с выделением тепла в режиме горения и приводящий к образованию твердых продуктов.

Диффузия оказывает влияние на множество физических и физико-химических процессов и явлений, имеющих место в конденсированных средах: испарения, конденсации, кристаллизации, растворения, набухания, люминесцентных, электрических и оптических в полупроводниках, замедления нейтронов в ядерных реакторах и т.д.

Диффузия в большой мере определяет образование двойного электрического слоя, протекание электроповерхностных и электроинтерфациальных явлений.

Электроповерхностные явления имеют место при пространственном разделении зарядов разного знака на границе раздела фаз, приводящем к образованию двойного электрического слоя и межфазного скачка потенциала. Электроповерхностные явления лежат в основе процессов минералообразования и разрушения горных пород, грозовых разрядов и других атмосферных явлений, переноса энергии к клеткам организмов, передачи нервных импульсов, функционирования зрения, определяют многие процессы загрязнения окружающей среды.

Электроинтерфациальные явления наблюдаются в дисперсных системах, мембранах и капиллярах. Они включают электроосмос, электрофорез, потенциалы течения и оседания. Электроосмос – течение жидкости в капиллярах и пористых телах, вызванное внешним электрическим полем. Электроосмос используют для обезживания пористых тел – при осушке стен зданий, сыпучих материалов и т.п., а также для пропитки материалов. Электроосмотическое фильтрование сочетает фильтрование под действием перепада давлений и электроосмотический перенос жидкости в электрическом поле. Явление, обратное электроосмосу, – потенциал течения – появление электрической разности потенциалов на концах капилляра или на плоскостях мембраны при протекании жидкости. Эффект возникновения потенциала течения используют для преобразования механической энергии в электрическую в датчиках давления. Электрофорез – движение твердых частиц или капель, взвешенных в электролите, при наложении электрического поля. Использование электрофореза связано с нанесением покрытий на детали сложной конфигурации, для покрытия катодов электродов, полупроводниковых деталей, нагревателей и т.д. Его применяют для фракционирования полимеров, минеральных дисперсий, для извлечения белков. Лекарственный электрофорез – метод введения в организм через кожу или слизистые оболочки лекарственных средств. Обратное электрофорезу явление – потенциал оседания (седиментации, эффект Дорна, E. Don – немецкий химик), т.е. возникновение электрической разности потенциалов на границах облака оседающих (седиментирующих) частиц, взвешенных в электролите.

Явления диффузии определяют величину регистрируемых параметров в электрохимических методах анализа и кинетику электрохимических процессов. Диффузионный потенциал – разность потенциалов на границе двух соприкасающихся растворов электролитов. Наличие диффузионного потенциала может вызвать погрешность при измерениях электрического потенциала, поэтому его стремятся рассчитать или устранить. Если в контакте находятся растворы 1 и 2 разной концентрации одного и того же z -

зарядного электролита (z – число катионов, равное числу анионов), диффузионный потенциал

$$E_d = \frac{RT}{zF}(t_+ - t_-) \ln \frac{a_1}{a_2},$$

где a_1 и a_2 – средние активности ионов в растворах; T – абсолютная температура; R – газовая постоянная; F – постоянная Фарадея; t_+ и t_- – числа переноса анионов и катионов.

Диффузионный ток – электродный ток в условиях, когда скорость электрохимической реакции определяется скоростью подвода реагирующего вещества к поверхности электрода или отвода от нее продуктов реакции. Поток вещества от электрода или к нему является суммой составляющих – диффузионной, миграционной (миграция ионов из-за разности потенциалов в диффузионном слое) и конвективной (конвекция жидкости между электродами).

Диффузия служит основой многих распространенных технологических процессов обработки конденсированных тел: спекания порошков, химико-термической обработки металлов (азотирование, цементация, борирование сталей), гомогенизации сплавов, металлизации и сварки материалов, дублирования кожи и меха, крашения волокон.

Диффузия – одна из стадий многочисленных массообменных технологических процессов. Представления о диффузионном переносе вещества используются при моделировании структуры поротов в химических реакторах.

Закономерности диффузионных процессов все в большей мере используются в материаловедении в связи с современной тенденцией создания материалов, обладающих заданными свойствами, прежде всего для ядерной энергетики, космонавтики, радиационных и плазменнотермических технологий. На рис. 7.1 показана кинетика изменения толщины модифицированного слоя в металлическом изделии при диффузионном насыщении легирующим элементом ($T = \text{const}$).

Знание механизмов диффузии позволяет предупреждать нежелательные изменения в изделиях, происходящие под влиянием высоких давлений и температур, облучения и т.д.

Закономерностям диффузии подчиняются физико-химические процессы миграции элементов в земных недрах и во Вселенной.

Диффузия обуславливает процессы жизнедеятельности клеток и тканей растений, например поглощение корневыми клетками азота, фосфора и калия – основных элементов



Рис. 7.1. Толщина модифицированного слоя металлического изделия в зависимости от времени химико-термической обработки

минерального питания. *Обмен веществ*, или *метаболизм*, – совокупность физико-химических процессов превращения вещества и энергии в организмах, обеспечивающих развитие, жизнедеятельность и самовоспроизведение организмов, их связь с окружающей средой и адаптацию к изменениям внешних условий. Нарушения метаболизма, вызванные недостатком или несбалансированностью органических или минеральных элементов обмена веществ, избыточностью или недостатком внешних физических воздействий (температуры, света, звука и др.), имеют диффузную природу.

7.3. Перенос зарядов и излучения

Перенос зарядов – специфическое явление переноса в конденсированных телах, представляющее собой направленное движение свободных носителей заряда (электронов или ионов) в электрическом поле, т.е. электрический ток. Этому явлению посвящена гл. 9. Его характерная особенность – упомянутая в 7.2.1 элестродиффузия, или элестроперенос.

Перенос излучения – распространение электромагнитного излучения, звука, теплоты, нейтронов и других частиц в средах при наличии процессов испускания, поглощения или рассеяния (см. гл. 11).

Перенос светового излучения является предметом исследования оптики – раздела физики, в котором изучаются оптическое излучение (свет), его распространение и явления, сопровождающие взаимодействие света и вещества. Классическая теория переноса света базируется на энергетических критериях и служит основой фотометрии – раздела физической оптики и метрологии, в котором энергетические характеристики оптического излучения изучают в процессах испускания, распространения и взаимодействия с веществом. Современная теория переноса излучения основана на статистико-волновом подходе, когда излучение и среда трактуются как два взаимодействующих случайных поля, а излучение считается статистически квазигомогенным.

Проложение света через конденсированное тело (см. 11.2) сопровождается его ослаблением (вследствие поглощения и рассеяния квантов света) или усилением (вследствие испускания, вынужденного или спонтанного). Изменение спектральной интенсивности I излучения подчиняется основному уравнению переноса излучения, которое получают из условия баланса энергии излучения в конденсированном теле. Это – дифференциальное уравнение в частных производных относительно интенсивности излучения как функции координат, времени и направления. В общем случае оно не решается, однако при некоторых упрощениях решение возможно. Такие задачи являются предметом самостоятельной ветви математической физики – *математической теории переноса излучения*.

Решение уравнения для проложения света через среду, в которой скорость световой волны мало зависит от частоты, приводит к *закону Бу-*

закон Ламберта-Бера – экспоненциальному ослаблению света при его распространении в поглощающей среде (см. 11.2.2). Для растворов этот закон записывается в виде

$$I(l) = I_0 \exp(-\alpha Cl),$$

где I_0 и I – интенсивности света, исходная и на выходе из слоя вещества толщиной l ; α – удельный коэффициент поглощения, характеризующий ослабление пучка света в растворе единичной концентрации и зависящий от длины волны света; C – концентрация поглощающего вещества в исследуемом растворе. Этот закон открыт экспериментально французским физиком П. Бугером (P. Bouguer) в 1729 г., выведен теоретически немецким ученым И.Г. Ламбертом (J.H. Lambert) в 1760, а для растворов сформулирован немецким физиком А. Бером (A. Beer) в 1852 г. Его физический смысл состоит в независимости процесса потери фотонов от их плотности и световом пучке, т.е. от интенсивности света, проходящего через вещество.

Формально задачи переноса излучения можно разделить на две группы. К первой относят процессы, в которых изменением частоты излучения при взаимодействии с веществом можно пренебречь. Так, рассеяние света атмосферами планет рассматривают как перенос излучения, происходящий без изменения частоты. Вторую группу образуют процессы, сопровождающиеся перераспределением спектральных интенсивностей излучения в результате неодинакового взаимодействия излучений разных частот с веществом. Подобная ситуация возникает, например, при охлаждении лазерного излучения через вещество, частота переходов электронов в атомах которого равна частоте излучения (*лазерный резонанс*, см. 11.3).

Если оптически плотное тело термодинамически неравновесно, это почти не сказывается на интенсивности излучения в рассматриваемой точке. Значит, возможно локальное равновесие при взаимодействии излучения с веществом. Это важно для решения многих задач в приближении, сводящем основное уравнение переноса излучения к диффузионному. Методы решения таких задач хорошо разработаны в математической теории переноса излучения.

Перенос звуковых колебаний является предметом исследования акустики – раздела физики, в котором изучаются упругие колебания и волны от самых низких частот (условно от 0 Гц) до предельно высоких (10^{12} – 10^{13} Гц), процессы их возбуждения, распространения и взаимодействия с веществом (см. 11.6). Звук – упругие волны, распространяющиеся в средах и воспринимаемые ухом человека и животных. Человек слышит звук в диапазоне частот от 16 до 20 кГц. Неслышимый звук с частотой ниже 16 Гц называют *инфразвуком*, выше 20 кГц – *ультразвуком* (УЗ), а самые высокочастотные волны в диапазоне от 10^9 до 10^{12} Гц – *гиперзвуком*.

Закономерности переноса звуковых колебаний изучает теория звука, где широко используются общие методы теории колебаний и волн. Методы теории звука основаны на анализе уравнений переноса излучения. Анализ проводят с привлечением теории дифференциальных уравнений и так называемых асимптотических методов их решения. При решении задач распространения звука, длина волны которого мала по сравнению с масштабом препятствий, пользуются представлениями о звуковых лучах.

Геометрическая акустика – упрощенная теория распространения звука, пренебрегающая дифракционными явлениями. Считают, что звуковая энергия распространяется вдоль лучевых трубок, в каждой независимо от других лучей. В однородных средах лучи прямолинейны, в неоднородных искривляются. Распространение звуковых волн в среде характеризуется их скоростью.

В жидкостях скорость звука, как правило, уменьшается с ростом температуры и изменение ее составляет для ацетона – 5,5 м/с·К, для этилового спирта – 3,6 м/с·К. В воде скорость звука увеличивается при нагревании от комнатной температуры на 2,5 м/с·К, достигает максимума при $T = 74^\circ\text{C}$, а затем уменьшается. С увеличением давления скорость звука в воде растет примерно на 0,01% на 1 атм и также растет с увеличением содержания растворенных в воде солей. Для оценки скорости звука в мире используют таблицы, рассчитанные по эмпирическим формулам. Скорость звука в жидкостях приведена в табл. 7.2. Практически во всех жидкостях имеется дисперсия скорости звука, которая проявляется при ультразвуковых и гиперзвуковых частотах.

Таблица 7.2. Скорость звука в жидкостях при $T = 20^\circ\text{C}$

Жидкость	c , м/с
Вода	1490
Ацетон	1290
Бензол	1324
Спирет этиловый	1180
Толуол	1324
Четыреххлористый углерод	900
Ртуть	1453
Глицерин	1923

В резинах, полимерах и каучуках скорость звука зависит от химического состава и плотности упаковки молекул, увеличиваясь с ростом частоты звука.

В неограниченной твердой среде распространяются продольные и поперечные упругие волны. В изотропном твердом теле фазовая скорость продольной волны

$$c_l = \sqrt{E(1-\nu)/\rho(1+\nu)(1-2\nu)} = \sqrt{(K+4G/3)/\rho},$$

поперечной (сдвиговой) волны

$$c_t = \sqrt{E/2\rho(1+\nu)} = \sqrt{G/\rho}.$$

где E – модуль Юнга; G – модуль сдвига; K – модуль объемного сжатия; ν – частота звука; ρ – плотность твердого тела. Обычно $c_1 > c_2 \sqrt{2}$. Скорость звука в изотропных твердых телах приведена в табл. 7.3.

Таблица 7.3. Скорость звука в твердых телах

Твердое тело	c_1 , м/с	c_2 , м/с	Твердое тело	c_1 , м/с	c_2 , м/с
Кварц	5970	3762	Свинец	2300	750
Пластик	3675	1110	Цинк	4190	2440
Стекло паракс	5640	3290	Висмут	3630	2960
Железо	5890	3210	Серебро	3670	1650
Золото	3220	1300	Латунь	4600	2090
Магний	5765	3065	Титан	3340	–
Платина	3600	1700	Зинк	2405	–

В монокристаллах скорость звука зависит от направления распространения звуковой волны. В направлениях, по которым возможно распространение только продольных и только поперечных волн, имеется одно значение c_1 и два c_2 . Последние называют быстрой и медленной поперечными волнами.

В образцах твердых тел, имеющих ограниченные размеры, в отличие от неограниченных твердых сред наблюдаются другие типы волн. Вдоль поверхности твердого образца распространяются поверхностные акустические волны, скорость которых меньше скорости объемных волн. Скорость продольной звуковой волны в стержне c_{1s} , поперечные размеры которого много меньше длины волны звука, отличаются от скорости звука в неограниченной среде:

$$c_{1s} = \sqrt{E/\rho}.$$

Во многих твердых телах скорость звука зависит от наличия примесей в веществе. Скорость звука в металлах и сплавах в большой мере определяется типом технологической обработки, которой были подвергнуты образцы (прокат, ковка, литье, закалка, отпуск, отжиг), т.е. зависит от структуры образцов. В пьезоэлектриках и сегнетоэлектриках скорость звука может зависеть от напряженности собственного электрического поля, а в ферромагнетиках – магнитного поля образцов.

В соответствии с разными моделями распространения звука и методами рассмотрения акустических полей сформировались следующие направления теории звука. Статистическая акустика – раздел акустики, в котором для описания звуковых явлений и процессов используют статистические понятия и стохастические (вероятностные) методы анализа. Акустика движущихся сред исследует звуковые явления при движении среды или источников и приемников звука. Движение среды влияет на

скорость распространения звуковых волн, их излучение и прием. Так, например, в приземном слое атмосферы скорость ветра возрастает с высотой (рис. 7.2). Поэтому при распространении звука против ветра звуковые лучи изгибаются вверх, а при распространении по ветру – вниз. Этим объясняется лучшая слышимость для стоящего на земле человека с наветренной стороны и худшая – с подветренной по сравнению со слышимостью в безветрие.

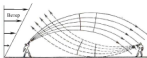


Рис. 7.2. Распространение звука при возрастании скорости ветра с высотой

Кристаллоакустика изучает характеристики распространения акустических волн (поляризация, поглощение, отражение, дифракция и др.) в кристаллах в зависимости от анизотропии физических свойств кристаллов. Быстро развивается мелочная акустика, предмет которой:

- 1) явления в звуковых полях большой интенсивности;
- 2) взаимодействия звуковых волн и возмущений другой природы (гидродинамические, тепловые, электромагнитные и т.д.).

Развитие нелинейной акустики стимулировано техническим прогрессом, прежде всего применением мощных звуковых полей и нелинейных волн нелинейных эффектов (УЗ-технологии, акустические средства зондирования океана и атмосферы, увеличение мощности промышленных и авиационных шумов и т.д.).

Физическая акустика изучает взаимодействие звуковых волн и вещества на разных уровнях. Сформировались следующие направления физической акустики.

Акустоэлектронное взаимодействие – взаимодействие звуковых волн и электронов проводимости в металлах и полупроводниках. Смещение атомов решетки под действием УЗ-волны изменяет внутрискристаллическое поле, влияет на распределение электронов проводимости и распространение акустической волны в кристалле. Передача энергии от волны к электронам обуславливает дополнительное поглощение УЗ-колебаний в кристалле, а передача импульса – акустоэлектрической эффект, т.е. появление постоянного тока в замкнутой цепи или электрического напряжения на концах разомкнутого проводника при распространении в нем акустической волны. Плотность тока

$$j = en \Delta v = \frac{en_0 \hbar \omega}{mc},$$

где e и m – заряд и масса электрона, n_0 – число электронов проводимости в единице объема проводника; $\Delta v = \hbar v / c m$; ω и c – частота и скорость звука.

Акустооптика изучает взаимодействие электромагнитных и звуковых волн в конденсированных средах. Взаимодействие света и звука используются в оптике, электронике, лазерной технике для управления когерентным световым излучением. Акустооптические дефлекторы, сканеры, модуляторы, фильтры позволяют управлять амплитудой, поляризацией, спектральным составом светового сигнала и направлением светового луча. Акустооптические приборы отличаются быстродействием и простотой конструкции.

Фонон-фононное взаимодействие имеет место в потоке фононов, представляющем собой акустическую волну, распространение которой в твердом теле изменяет его физические свойства. Взаимодействие фононов определяет установление теплового равновесия, теплопроводность, тепловое расширение, электропроводность и сверхпроводимость твердых тел, поглощение ультразвука в кристаллах.

Молекулярная акустика изучает структуру и свойства веществ, а также кинетику молекулярных процессов акустическими методами. Основные методы молекулярной акустики – измерение скорости звука в веществе и коэффициента поглощения звука в зависимости от частоты звуковой волны, температуры, давления, наличия полей и др. Исследования, проводимые такими методами, иногда объединяют в особый раздел экспериментальной акустики – ультразвуковую или акустическую спектроскопию. Для исследования конденсированных тел в молекулярной акустике применяют УЗ- и гиперзвуковые волны частотой 10^5 – 10^{10} Гц. Зависимости параметров поглощения звука такой частоты в металлах и полупроводниках от температуры и напряженности магнитного поля несут информацию о структуре фемтоповерхностей и о кинетике электрон-фононного взаимодействия. Измерение затухания звука в диэлектриках в зависимости от температуры позволяет судить о наличии дефектов и процессов.

Распространение акустических волн в естественных средах – атмосфере, водах Мирового океана, земной коре изучают атмосферная акустика, гидроакустика, геоакустика. Звуковое зондирование этих сред дает информацию об их строении и о наличии в них инородных включений. Зависимость скорости звука в океане от глубины определяет направление и характеристики подводного звукового канала, в котором наблюдается сверхдальнее распространение звука (на тысячи км), обусловленное его рефракцией (искривлением звуковых лучей). К гидроакустике примыкает широко развитая прикладная область – гидроакустика, определяющая по-

ложение подводных объектов при помощи акустических сигналов, излучаемых самими объектами (пассивная лоцация) или возникающих в результате отражения от подводных объектов искусственно созданных звуковых сигналов (активная лоцация). Обычно используют комбинацию нескольких методов: азимутальное направление на объект соответствует направлению гидроакустической антенны, а для определения истинного направления по вертикали вводит поправку на рефракцию (рис. 7.3). Ход звуковых лучей на рисунке соответствует типичным условиям полярных районов. Большое значение гидролокации связано с тем, что звуковые волны в океанах и морях являются единственным видом излучения, распространяющимся на значительные расстояния.

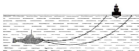


Рис. 7.3. Схема работы гидролокатора

Электроакустика – раздел прикладной акустики, содержание которого составляет теория, методы расчета и конструирование электроакустических преобразователей, т.е. устройств, преобразующих электромагнитную энергию в энергию упругих волн в веществе и обратно. Когда электроакустический преобразователь служит излучателем, на его входе заданы электрическое напряжение U и ток I , определяющие его колебательную скорость v и звуковое давление p в создаваемом излучателе поле. На входе преобразователя-приемника действуют давление p или скорость v , обуславливающие напряжение U и ток I на его выходе. Основная задача электроакустики – установление соотношения между сигналами на входе и на выходе преобразователя и поиск условий, при которых преобразование происходит наиболее эффективно или с минимальными искажениями.

Прикладные области акустики, изучающие закономерности распространения звука в земных системах, – архитектурная акустика, строительная, музыкальная и область акустики, предметом которой являются шум и вибрации, а также методы борьбы с ними. Аэродинамическую генерацию шумов большой интенсивности изучают методами нелинейной акустики, в которой обычные приближения линейной теории звука недостаточны и необходим учет нелинейных членов уравнений переноса. Эта область акустики называется *аэроакустикой*.

Биологическая акустика – особая область акустики, предметом которой является распространение звуковых волн в живых тканях, воздействие УЗ-колебаний на биоткань, устройство звукоизлучающих и воспринимающих органов у живых организмов. Проблемы речесобразования, передачи и восприятия речи заняты *физиологическая и психофизиологическая акустика*.

Перенос нейтронов, не имеющих электрического заряда, происходит в результате взаимодействия с ядрами атомов вещества, в котором распространяется поток нейтронов (см. также 11.5.1). Нейтроны с энергией $E > 100$ кэВ, называемые быстрыми (получают на ускорителях заряженных частиц), вызывают ядерные реакции. Медленные нейтроны с $E < 100$ кэВ (их замедляют в водородосодержащих воде, парафине и др.) упруго рассеиваются на ядрах или инициируют ядерные реакции в делении атомных ядер. Энергия так называемых тепловых нейтронов (получают в ядерных реакторах с помощью замедлителей) сравнима с энергией тепловых колебаний атомов в твердом теле. При прохождении через вещество они обмениваются энергией с его частицами. Рассеяние тепловых нейтронов на монокристаллах обуславливает дифракцию нейтронов. Холодные нейтроны ($E = 5 \cdot 10^{-3} - 10^{-2}$ эВ) используют при исследовании белков, полимеров, микродефектов в сплавах. Ультрахолодные нейтроны ($E < 10^{-3}$ эВ) отражаются от большинства конденсированных тел аналогично отражению света от зеркала.

Перенос других частиц в средах происходит в процессе радиоактивного излучения. В нем участвуют α -частицы, электроны, позитроны, антинейтрино, нейтрино, γ -кванты, испускаемые при радиоактивном распаде атомных ядер. *Радиоактивность* – свойство атомных ядер самопроизвольно (спонтанно) изменять свой состав (заряд, массовое число) путем испускания элементарных частиц или ядерных фрагментов (см. 11.5). За работы, связанные с открытием и исследованием радиоактивности, присуждено более 10 Нобелевских премий по физике и химии, в том числе А. Беккерелю (H. Becquerel), Франция, 1903 г.; П. Кюри (P. Curie) и М. Склодовская-Кюри (M. Skłodowska-Curie), Франция, 1903 г.; Э. Ферми (E. Fermi), Италия, 1938 г.; Э. Резерфорд (E. Rutherford), Англия, 1908 г.; П. и Ф. Жюлио-Кюри (L. F. Joliot-Curie), Франция, 1935 г.; Д. Хевеши (G. Hevesy), Венгрия и США, 1908 г.; О. Гану (O. Hahn), Германия, 1944 г.; Э. Макмиллану (E. McMillan) и Г. Сиборгу (G. Seaborg), США, 1951 г.; У. Либби (W. Libby), США, 1960 г.

Перенос теплового излучения в конденсированных телах происходит от горячих участков тела к более холодным. *Тепловое излучение* – электромагнитное излучение, испускаемое веществом и возникающее за счет его внутренней энергии (в отличие, например, от люминесценции, которая возбуждается внешними источниками энергии). Перенос теплового излучения рассмотрен в следующем параграфе.

7.4. Теплопроводность

Теплообмен – самопроизвольный необратимый процесс переноса теплоты, происходящий при возникновении градиента температуры. Теплообмен реализуется по механизмам теплопроводности, конвекции, лучистого теплообмена и теплообмена при фазовых превращениях.

Теплопроводность – наиболее типичный для конденсированных тел вид переноса теплоты от более нагретых частей тела к менее нагретым, приводящий к выравниванию температуры. Перенос теплоты происходит в результате передачи энергии от частиц (молекул, атомов, электронов), обладающих большей энергией, частицам с меньшей энергией. Если изменение температуры на расстоянии средней длины свободного пробега частиц мало, то для конденсированных тел справедлив закон Фурье, или основной закон теплопроводности (Ж. Фурье (J. Fourier) – французский математик и физик):

$$q = -\lambda \operatorname{grad} T,$$

где q – плотность теплового потока; λ – коэффициент теплопроводности, или просто теплопроводности; $\operatorname{grad} T$ – градиент температуры в конденсированном теле. Теплопроводность зависит от агрегатного состояния вещества, его атомно-молекулярной структуры, температуры, давления, фазового состава образца.

Значения $\operatorname{grad} T$ могут быть очень большими, например, в жидком Ne II и в ударной волне, движущейся по веществу поверхности разрыва непрерывности какого-либо физического параметра (скорости течения, давления, плотности и др.). В этих случаях закон Фурье неприменим.

Процесс теплопроводности в конденсированных средах описывают уравнением теплопроводности – основным уравнением математической теории теплопроводности. Оно выражает тепловой баланс между поступлением теплоты в элементарный объем среды от внешних источников и тепловых потерь через его поверхность вследствие теплопроводности среды. Уравнение теплопроводности изотропной неоднородной среды имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho c_v T) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) + F, \quad (7.4)$$

где t – время; ρ – плотность среды; c_v – теплоемкость среды при постоянном объеме; x, y, z – координаты; $T = T(x, y, z)$ – температура, вычисляемая с помощью уравнения (7.4); $F = F(x, y, z)$ – плотность тепловых источников. Величины ρ, c_v, λ зависят от координат и, вообще говоря, от T .

Уравнение теплопроводности изотропной однородной среды выглядит проще:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a^2 \Delta T + f,$$

где Δ – оператор Лапласа, задаваемый формулой $\Delta T = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$;

$a^2 = \lambda / (\rho c_p)$ – коэффициент температуропроводности; $f = F / (\rho c_p)$. Уравнение теплопроводности конденсированных сред, находящихся в стационарном состоянии (T не меняется со временем), переходит в уравнение Пуассона (С. Пуассон (S. Poisson) – французский физик и математик):

$\Delta T = \frac{f}{a^2} = \frac{F}{\lambda}$, а при отсутствии внешних источников теплоты – в уравнение Лапласа (P. Laplace, французский физик): $\Delta T = 0$.

В жидкостях среднее расстояние между молекулами сравнимо с размерами самих молекул, а кинетическая энергия движения молекул имеет тот же порядок, что и потенциальная энергия взаимодействия молекул. Поэтому скорость передачи энергии от молекул, находящихся в горячем изотермическом слое жидкости, к молекулам в более холодном слое близка к скорости звука, т.е. $\lambda = \rho c_p n_0 \bar{l}$, где n_0 – скорость звука в жидкости, \bar{l} – среднее расстояние между молекулами. Эта формула лучше всего выполняется для одноатомных жидкостей. Как правило, λ жидкостей убывает с ростом температуры и слабо возрастает с ростом давления.

В твердых телах механизмы переноса энергии теплового излучения определяются природой подвижных частей.

В диэлектриках, не имеющих свободных носителей зарядов, теплопроводность осуществляется фононами. У твердых диэлектриков

$$\lambda = c v \bar{l}, \quad (7.5)$$

где c – теплоемкость диэлектрика, совпадающая с теплоемкостью газа фононов; v – средняя скорость фононов, примерно равная скорости звука; \bar{l} – средняя длина свободного пробега фононов. Существование определенного значения \bar{l} – следствие рассеяния фононов на фононах и на дефектах кристаллической решетки.

Температурная зависимость теплопроводности диэлектриков немонотонна (рис. 7.4, а) и определяется соотношением c и \bar{l} в формуле (7.5). При $T \gg \theta_D$ (θ_D – температура Дебая) удельная теплоемкость практически не зависит от T , а длина свободного пробега фононов изменяется обратно пропорционально температуре, следовательно, $\lambda \sim 1/T$. При понижении температуры ($T \ll \theta_D$) удельная теплоемкость уменьшается в соответствии с законом Дебая $c \sim T^3$, но рост теплопроводности продолжается преимущественно за счет экспоненциального роста длины свободного пробе-

га фононов, потому $\lambda \sim T^3 \exp(\Theta_D/T)$. При приближении T к абсолютному нулю длина свободного пробега становится соизмеримой с размерами образца и не зависит от температуры, поэтому λ будет падать так же, как теплоемкость, т.е. $\lambda \sim T^3$.

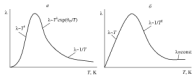


Рис. 7.4. Зависимость теплопроводности от температуры для диэлектриков (а) и металлов (б)

Теплопроводность металлов определяется движением и взаимодействием электронов проводимости: $\lambda = \lambda_e + \lambda_p$, где λ_e и λ_p – электронная и фононная решеточная составляющие, обычно $\lambda_e \gg \lambda_p$. В процессе теплопроводности электрон при наличии града T переносит энергию eT . Поэтому отношение λ_e к электрической проводимости γ твердого тела в широком интервале температур пропорционально T . Эта зависимость экспериментально установлена в 1853 г. немецкими физиками Г. Видеманом (G. Wiedemann) и Р. Францем (R. Franz) и известна как закон Видемана–Франца:

$$\lambda_e / \gamma = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2 T, \quad (7.6)$$

где e – заряд электрона. В связи с тем что для большинства металлов $\lambda_p \ll \lambda_e$, в формуле (7.6) можно с большой точностью заменить λ на λ_e .

При высоких температурах ($T \gg \Theta_D$) коэффициент теплопроводности металлов не зависит от температуры (рис. 7.4, б). С понижением температуры ($T < \Theta_D$) λ возрастает пропорционально $1/T^3$. Вблизи абсолютного нуля температура теплопроводность пропорциональна теплоемкости электронного газа, т.е. зависимость $\lambda(T)$ линейна.

Механизм переноса теплоты в полупроводниках сложнее, чем в диэлектриках и металлах, во-первых, потому что в них существенны и λ_e и λ_p , и, во-вторых, в связи со значительным влиянием на λ примесей, процессов диффузии, переноса экситонов и других факторов.

По величине коэффициента теплопроводности все материалы условно разделяют на проводники тепла (хорошие и плохие) и теплоизоляторы (табл. 7.4).

Таблица 7.4. Теплопроводность λ , Вт/(м·К), материалов при комнатной температуре

Хороший проводник тепла	Плохой проводник тепла	Теплоизолятор
Серебро 407	Ртуть 8,2	Асбест 0,4–0,5
Медь 384	Мрамор 2,8	Полиэтиленопоряд 0,05–0,38
Золото 308	Дол (0 °С) 2,23	Кака ~ 0,15
Алюминий 209	Фирфор 1,4	Древесина 0,1–0,2
Латунь 111	Кварцевое стекло 1,38	Бумага 0,11
Платина 79	Бетон 0,7–1,2	Стеклопата ~ 0,85
Олово 65	Оловяное стекло ~ 0,7	Пенопласт 0,04
Сурьмный 59	Кирпич ~ 0,7	Воздух 0,034
Бронза 47–38	Вода 0,58	Вакуум 0,00
Сталь 47		
Свинец 35		

Наибольшей теплопроводностью обладают металлы, идеальным теплоизолятором является вакуум.

Конвекция – перенос массы и теплоты в газах, жидкостях или сыпучих средах потоками вещества. Естественная (свободная) конвекция возникает в поле силы тяжести при нагреве снизу текучих или сыпучих сред. При вынужденной конвекции перемещение сред осуществляют с помощью насосов, мешалок и подобных устройств.

Лучистый (радиационный) теплообмен – перенос энергии между частями конденсированного тела, который происходит путем испускания, распространения, рассеяния и поглощения электромагнитного излучения. В условиях равновесного теплового излучения испускание и поглощение подчиняются законам Планка и Стефана–Больцмана. Закон излучения Планка выведен немецким физиком М. Планком в 1900 г. на основе гипотезы о том, что энергия испускается дискретными порциями $h\nu$ – квантами (h – постоянная Планка, ν – частота излучения). Закон выражает так называемую спектральную зависимость (т.е. зависимость от ν или длины волны λ , $\nu = c/\lambda$, c – скорость света) объемной плотности излучения ρ (энергии излучения в единице объема) и пропорциональной ей испускательной способности $\mu = cr/4$ абсолютно черного тела, которое полностью поглощает весь падающий на него поток излучения:

$$\rho(\nu, T) = \frac{4}{c} \mu(\nu, T) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp(h\nu/kT) - 1} \quad (7.7)$$

$$\text{или} \quad \rho(\lambda, T) = \frac{4}{c} u(\lambda, T) = \frac{8\pi h c}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(hc/\lambda kT) - 1}. \quad (7.8)$$

Вид функции (7.8) для разных температур показан на рис. 7.5. Максимум функции смещается с ростом T в сторону малых λ .

$\rho(\lambda, T), 10^7 \text{ Вт/м}^2$

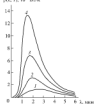


Рис. 7.5. Зависимость объемной плотности излучения от длины волны λ и температуры T . Кривые для $T = 1250, 2 - 1500, 3 - 1750, 4 - 2000$

Интегрирование этих функций по ν или λ от 0 до ∞ дает значение полной объемной плотности излучения по всем частотам

$$\rho = \int_0^{\infty} \rho(\nu, T) d\nu = aT^4, \quad (7.9)$$

а также связанной с ней полной испускательной способностью абсолютно черного тела

$$u = u(\nu, T) d\nu = \sigma T^4, \quad (7.10)$$

где $a = \frac{8\pi^5 k^4}{15c^3 h^3}$, $\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3}$ – фундаментальная физическая константа, называемая постоянной Стефана–Больцмана.

Выражения (7.9) и (7.10) носят название закон Стефана–Больцмана. Он сформулирован в 1879 г. на основе экспериментальных данных П. Стефаном (J. Stefan) и выведен теоретически в 1884 г. Л. Больцманом (L. Boltzmann), австрийскими физиками. Закон Стефана–Больцмана применяют для измерения высоких температур.

В области больших частот излучения, когда энергия фотона намного больше тепловой энергии ($h\nu \gg kT$), закон Планка переходит в закон излучения Вина:

$$u(\nu, T) = (8\pi h\nu^3/c^2) \exp(-h\nu/kT),$$

который был установлен в 1896 г. немецким физиком нобелевским лауреатом (1911 г.) В. Винам (W. Wien).

В области малых частот ($h\nu \ll kT$) он трансформируется в закон излучения Рэлея-Джямса:

$$u(\nu, T) = (8\pi\nu^2/c^3) kT,$$

выведенный в 1900 г. английским физиком Дж. У. Рэлеем (J.W. Rayleigh) и подтвержденный в 1905–1909 гг. Дж. Джамсом (J. Jeans), который пришел к той же формуле, применив другой физический подход. Формулы Вина и Рэлея-Джамса представляют собой предельные случаи закона излучения Планка.

При $T > 2000$ К единственно надежное определение температуры конденсированных тел основано на законах излучения абсолютно черного тела и закона излучения Кирхгофа. Он установлен немецким физиком Г.Р. Кирхгофом (G.R. Kirchhoff) в 1859 г. и утверждает, что отношение испускательной способности $\alpha(\lambda, T)$ конденсированных тел и их поглощательной способности $\sigma(\lambda, T)$ не зависит от природы излучающего тела и равно испускательной способности абсолютно черного тела $\alpha_c(\lambda, T)$:

$$\frac{\alpha(\lambda, T)}{\alpha(\lambda, T)} = \alpha_c(\lambda, T).$$

По рассмотренным механизмам теплообмена происходит теплообмена – теплообмен между поверхностью твердого тела и соприкасающейся с ней жидкостью-теплоносителем. Теплоотдачу рассматривают как часть более общего процесса теплопередачи. Теплопередача – теплообмен между двумя теплоносителями через разделяющую их твердую стенку или через поверхность раздела между ними, включает в себя теплоотдачу от более горячей жидкости к стенке, теплопроводность в стенке, теплоотдачу от стенки к более холодной подвижной среде.

Теплообмен при фазовых превращениях характеризуется *тепловой фазового перехода* – количеством теплоты, которое нужно сообщить веществу (или отвести от него) при равновесном изобарно-изотермическом переходе вещества из одной фазы в другую, т.е. при фазовом переходе I рода – кипении, плавлении, кристаллизации, полиморфном превращении и т.п. (см. 6.2).

7.5. Вязкость

Вязкость – явление переноса, определяющее диссипацию (рассеяние) энергии при деформации среды. Вязкость конденсированных тел при деформации сдвига называют сдвиговой вязкостью, при деформации всестороннего сжатия – объемной, при одноосном растяжении – продольной вязкостью. В результате вязкости в веществе возникают напряжения, пропорциональные скоростям деформации. Из-за отличия механизмов течения конденсированных сред под воздействием нагрузки, вязкость жидкостей и твердых тел (внутреннее трение) рассматривают отдельно.

7.5.1. Вязкость жидкостей

Вязкость жидкостей – свойство текучих жидкостей оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой. Основной закон вязкого течения жидкостей и газов был установлен И. Ньютоном в 1687 г.:

$$F = \eta \frac{v_1 - v_2}{z_1 - z_2} S, \quad (7.11)$$

где F – тангенциальная (касательная) сила, вызывающая сдвиг слоев жидкости друг относительно друга; S – площадь слоя, по которому происходит сдвиг; $(v_1 - v_2)/(z_1 - z_2)$ – градиент скорости течения или скорости сдвига, т.е. быстрота изменения скорости течения от слоя к слою (рис. 7.6).

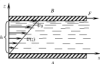


Рис. 7.6. Распределение скоростей вязкого течения слоя жидкости толщиной h между двумя параллельными пластинами A (подвижной) и B (неподвижной) F – тангенциальная сила; v_1 – скорость движения пластины B ; v_2 – скорость движения слоя жидкости, находящегося на расстоянии z от пластины A

Коэффициент пропорциональности η называют коэффициентом динамической (сдвиговой) вязкости, или просто вязкостью. Величина, обратная η , – это текучесть: $\phi = 1/\eta$. В системе СИ единица динамической вязкости – Па·с. В гидродинамике часто пользуются понятием кинематической вязкости $\nu = \eta/\rho$ (ρ – плотность вещества), измеряемой в $\text{м}^2/\text{с}$.

Закон Ньютона (7.11) можно записать в виде

$$\sigma_{\text{сдв}} = \eta \dot{\gamma}, \quad (7.12)$$

где $\dot{\gamma} = d\epsilon / dt$ – скорость деформации сдвига (ϵ – относительная деформация сдвига, t – время деформации) $\sigma_{\text{кас}}$ – касательное вязкое напряжение.

Соотношение (7.11) справедливо только в том случае, когда η не зависит от скорости деформации. Жидкости, для которых выполняется это условие, называют ньютоновскими (см. 2.1.3). В условиях установившегося ламинарного течения при постоянной температуре вязкость ньютоновской жидкости есть постоянная величина, не зависящая от градиента скорости. В табл. 7.5 приведены значения вязкости некоторых жидкостей в сравнении с газами.

Таблица 7.5. Динамическая вязкость η текучих веществ при разной температуре и атмосферном давлении

Газ при 20 °С и $p = 101,3$ кПа	η , мПа·с	Жидкость	T , °С	η , мПа·с
Азот	0,0175	Азот	20	0,322
Аммиак	0,00995	Ветан	20	0,530
Водород	0,0088	Вода	0	1,790
Воздух	0,0182		20	1,002
Газоф	0,0196		100	0,288
Дисульфид углерода	0,0147	Глицерин	-20	$134 \cdot 10^3$
Кислород	0,0202		0	$12,1 \cdot 10^3$
Метан	0,0108		20	$1,5 \cdot 10^3$
Оксид углерода	0,0177		100	13
		Ртуть	20	1,554
		Смазочное масло	20	30–5000
		Этилениколь	20	19,9
		Этиловый спирт	20	1,2

Расплавленные металлы имеют вязкость того же порядка, что и обычные (ньютоновские) жидкости (рис. 7.7). Особые вязкостные характеристики демонстрирует жидкий гелий. При температуре 2,17 К он переходит в сверхтекучее состояние, в котором вязкость равна нулю (см. 2.1.3). Молекулярно-кинетическая теория объясняет вязкость движением и взаимодействием молекул. В жидкости вязкость обусловлена в первую очередь межмолекулярным взаимодействием, ограничивающим подвижность молекул. Молекула жидкости может проникнуть в соседний слой лишь при образовании в нем полости, размеры которой достаточны для «перескакивания» туда молекулы. На образование полости («рыхление» жидкости) расходуется так называемая энергия ассоциации вязкого течения. Энергия активации уменьшается с ростом температуры T и понижением давления p . В этом состоит одна из причин резкого снижения вязкости жидкостей с повышением T (табл. 7.5). При повышении p до $\sim 10^8$ Па вязкость увеличивается в десятки и сотни раз.

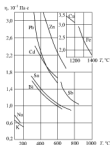


Рис. 7.7. Вязкость расплавленных металлов в зависимости от температуры

Для нормальных жидкостей количество жидкости Q , протекающей в единицу времени через тонкую цилиндрическую трубку, пропорционально перепаду давления на единицу длины трубки (закон Пуазейля):

$$Q = k \frac{p - p_0}{l} d^4 = \frac{\pi d^4}{128\eta} \frac{p - p_0}{l}, \quad (7.13)$$

где k – const; p и p_0 – давление у входа в капилляр и на выходе из него; d – диаметр капилляра; l – его длина. Формула (7.13) получена французским физиком Ж.Л. Пуазейлем (J.L. Poiseuille) в 1841 г., а связь коэффициента k с коэффициентом вязкости $k = \pi/(128\eta)$ установлена в 1845 г. английским физиком Дж. Стоком (G. Stokes). Закон Пуазейля применим только при ламинарном течении жидкости. Его используют для определения коэффициентов вязкости жидкостей при различных температурах с помощью капиллярных вискозиметров (см. 13.6.3).

Вязкость жидкости зависит от химической структуры молекул. Вязкость сходных химических соединений (насыщенные углеводороды, спирты, органические кислоты и др.) возрастает с увеличением молекулярной массы. Высокая вязкость смазочных масел (см. табл. 7.3) объясняется наличием в их структуре циклических молекул. Смесь не реагирующих друг с другом жидкостей с различными вязкостями имеет среднее значение вязкости. Если при смешивании жидкостей образуется новое химическое

соединение, то вязкость смеси может быть в десятки раз больше, чем вязкость исходных жидкостей.

7.5.2. Внутреннее трение

Внутреннее трение в твердых телах – свойство твердых тел необратимо превращать в теплоту механическую энергию, сообщенную ему в процессе деформирования (растяжение, кручение, сдвиг). Внутреннее трение относится к числу неупругих или релаксационных параметров твердых тел, которые не удается описать теорией упругости. Последняя основана на допущении о квазистатическом изменении (бесконечно малой скорости) упругого деформирования, когда в деформируемом теле не нарушается термодинамическое равновесие (см. 8.2). В этом случае напряжение пропорционально деформации, а твердое тело, подчиняющееся этому закону, называется идеально упругим. Внутреннее трение связано с другими явлениями – неупругостью и пластической деформацией.

Неупругость представляет собой отклонение от свойства упругости при деформировании твердого тела в условиях, когда остаточные деформации практически отсутствуют. При деформировании с конечной скоростью в теле возникает отклонение от термодинамического равновесия, вызывающее соответствующий релаксационный процесс (возвращение к равновесному состоянию), который сопровождается диссипацией упругой энергии, т.е. необратимым переходом ее в теплоту. Например, при изгибе равномерно нагретой пластины, материал которой расширяется при нагревании, растяжимые участки пластины охлаждаются, а сжимаемые нагреваются, вследствие чего в пластине возникает поперечный градиент температуры. Таким образом, упругое деформирование вызывает нарушение теплового равновесия. Последующее выравнивание температуры по механизму теплопроводности представляет собой релаксационный процесс, сопровождаемый необратимым переходом части упругой энергии в тепловую. Этим объясняется наблюдаемое на опыте затухание свободных изгибных колебаний неподвижно закрепленной одним концом пластины.

Вследствие внутреннего трения деформация, возникающая в упругом теле под действием внешних механических сил, зависит от температуры, химического состава, кристаллической структуры тела, внешних магнитных и электрических полей и т.д. Это обуславливает многообразие релаксационных процессов, одновременно происходящих в твердом теле. Каждый из них характеризуется своим временем релаксации τ , а их совокупность образует так называемый релаксационный спектр твердого тела. Он характеризует стабильность механических свойств технического материала при заданных условиях, например, при комнатной или повышенной температурах. Любое структурное изменение в материале приводит к изменению релаксационного спектра.

Величину внутреннего трения определяют по скорости затухания свободных колебаний пластины, струны или стержня (продольных, поперечных, крутильных, изгибных) или по степени рассеяния упругой энергии за один период колебаний. По внутреннему трению судят о процессах перестройки структуры твердых тел, в частности металлов и сплавов, подвергнутых технологической обработке.

Пластическая деформация твердых тел сохраняется при снятии напряжений и сопровождается рассеянием энергии (см. 8.3). Если напряжения, возникающие в твердом теле под действием внешних сил, превосходят предел упругости, возникает пластическое течение. Оно ограничено квазивязким сопротивлением течению (по аналогии с вязкой жидкостью), сопровождающимся превращением механической энергии в теплоту.

Механизмы внутреннего трения при пластическом деформировании и при упругости твердых тел существенно отличаются. Так, в кристаллах основным механизмом пластической деформации является движение и размножение дислокаций. При малых напряжениях перемещение дислокаций обратимо. При напряжениях выше предела упругости движение дислокаций вызывает необратимую перестройку кристаллической структуры, т.е. деформация становится пластической. Различие в величинах рассеяния энергии определяет разницу в значениях коэффициента вязкости, отличающихся на 5–7 порядков: вязкость пластического течения достигает величины $10^{11} - 10^{15}$ Па·с и всегда значительно выше вязкости, вычисленной по параметрам упругих колебаний образца ($10^7 - 10^8$ Па·с). По мере роста амплитуды упругих колебаний кристаллического образца все большую роль играют пластические сдвиги решетки и величина вязкости кристалла растет, приближаясь к значению вязкости пластического течения.

Сдвиговая и объемная вязкости являются важнейшими технологическими характеристиками материалов. Объемную вязкость определяют путем измерения поглощения образцами звуковых и ультразвуковых волн.

* * *

Таким образом, причиной явлений переноса в конденсированных телах является возмущение, нарушающее их термодинамическое равновесие: действие внешних физических полей, наличие структурных неоднородностей, градиента температуры, разницы в скоростях движения частиц тела и др. Явления переноса происходят не только в доминирующей конденсированной среде, внутри которой нет поперечной разницы, но и в гетерогенных системах жидкость–пар, полимер–стекло, композиционный материал и др. При возможности в них разности электрохимического потен-

циалов, перепада потенциалов, температур и т.д. между компонентами сложного необратимого потока дурьды, вещества, теплота и т.д. К явлениям переноса в конденсированных средах относятся электродиффузионные явления, термоэлектрические эффекты, перенос излучения, сопровождающийся процессами поглощения, возбуждения и рассеяния энергии и др.

Глава 8

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Механические свойства твердых тел – это характеристики реакции твердого тела на действие механической нагрузки.

Первые представления о механических свойствах твердых тел возникли в древние века. Аристотель изложил свои взгляды на соприкосновение среды движению тел в труде «Физика» (300-е годы до н.э.). На рубеже XVI и XVII вв. итальянский ученый Г. Галилей (G. Galilei) положил начало науке о соприкосновении материалов и показал, что взаимодействию равнодействительности двух контактирующих твердых тел оказывают сопротивление только силы трения. В 1660 г. английский физик Р. Гук (R. Hooke) открыл закон, названный его именем, о зависимости между напряжением и деформацией в упругом твердом теле. Значительный вклад в теорию упругости внесли (1821 г.) французский физик и математик С.Д. Пуассон (S. D. Poisson) и английский физик Д.К. Максвелл (J.C. Maxwell), известный также трудами по истории физики. Условие пластичности твердых тел сформулировал в 1864 г. французский физик Х. Треска (H. Tresca), теорию идеальной пластичности создал его соотечественник (1871 г.) А. Сен-Венан (A. Saint-Venant) и развил австриец Р. Мизес (R. Mises, 1913 г.).

В XVIII в. интенсивно развиваются аналитические методы решения задач механики прочности. Швейцарский физик Л. Эйлер (L. Euler), переехавший (1727 г.) в Россию, заложил основы динамики твердого тела. Аналитические методы решения задач динамики разработаны французские математики Ж.Л. Даламбер (J.L. D'Alembert) и Ж.Л. Лагранж (J.L. Lagrange).

Третье и последнее в машинах впервые стал учитывать итальянский ученый-инженер Леонардо да Винчи (Leonardo da Vinci). В 1699 г. Г. Амонтон (G. Amontons), французский архитектор и инженер, обнаружил линейную зависимость трения твердых тел от нагрузки. Создателем науки о трении считают француза Ш. Кулона (Ch. Coulomb), который (1871 г.) установил закон Амонтона и предложил децизентный закон трения.

Преодоление механической энергии трением и тепловому было обнаружено еще во времена Галилея. Вклад в изучение этого явления внесли М.В. Ломоносов, англичанин У. Томсон (W. Thomson, с 1892 г. за научные заслуги – барон Кельвин), немецкий физик Ю.Р. Майер (J.R. Mayer), англичанин Дж.П. Джоуль (J.P. Joule), немецкий и австрийский физик Р. Клаузиус (R. Clausius) и Л. Больцман (L. Boltzmann).

Российская школа физики прочности стала одной из ведущих в мире благодаря работам И.Г. Бубнова (строительная механика кораблей), академика Б.Г. Галеркина (его труды по теории упругости привели к внедрению математики в инженерные исследования), Я. И. Френкеля (физика твердого тела), А.Ф. Иоффе (атомная природа пластичности), И.А. Одина (прочность и механические свойства металлов), Г.В. Курдюмова (физика пластических деформаций), С.И. Жукова (прочность трубчатых материалов).

Закономерности течения твердых тел при разных условиях стали установками в XX в. усилиями русского инженера Н.П. Петрова, английского физика О. Рейнольдса (O. Reynolds), российских и советских ученых Н.Е. Жуковского, С.А. Чаплыгина, М.В. Коровникова, Е.В. Дерягина, Р.М. Матвеевского, М.М. Хруцова, Н.В. Крагельского, В.А. Белого. В 1950-1960-е годы выдающийся русский кристаллогрф Н.В. Крагельский, голландец Ф. Вондэн (F. Voncken) и Д. Тейбор (D. Tabor) создали молекулярно-кинетическую теорию течения.

8.1. Основные термины

Параметры механических свойства твердых тел определяют в процессе испытания образец – тел конечных размеров, имеющих специальную форму и регламентированные стандартами параметры поверхности.

Основной мерой механического взаимодействия конденсированных тел является сила – векторная величина, характеризуемая численным значением, направлением и точкой приложения в каждый момент времени. *Напряжения* – внутренние силы, возникающие в образце, при приложении к нему внешних сил или под влиянием других воздействий. Рассмотрим компоненты напряжения, действующего в точке твердого тела, относительно взаимно перпендикулярных осей x_1, x_2, x_3 . Вектор напряжения, который направлен вдоль оси x_1 по нормали к элементарной площадке твердого тела, в проекциях на оси координат x_1, x_2, x_3 обозначают с помощью компонентов $\sigma_{11}, \sigma_{12}, \sigma_{13}$. Для элементарных площадок, перпендикулярных осям x_2 и x_3 , компоненты этого вектора обозначают $\sigma_{21}, \sigma_{22}, \sigma_{23}$ и $\sigma_{31}, \sigma_{32}, \sigma_{33}$. Компоненты рассматриваемого вектора $\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}$ – называют нормальными, а компоненты $\sigma_{12} = \sigma_{21}, \sigma_{23} = \sigma_{32}, \sigma_{31} = \sigma_{13}$ – касательными. Шесть компонентов σ_j ($j = 1, 2, 3$) образуют тензор напряжений, который полностью определяет напряженное состояние твердого тела в рассматриваемой точке. Если известны σ_j как функции координат, то они определяют напряженное состояние всего твердого тела. Если σ_j не зависят от координат точки, напряженное состояние твердого тела называют однородным. Напряжения в твердом теле, находящемся в однородном напряженном состоянии, вычисляют через величины действующих на тело внешних сил. Напряжения в твердом теле, находящемся в неоднородном

напряженном состоянии, оценивают косвенно по эффектам их действия, например по эффекту двойного лучепреломления (см. 13.4.2), пьезоэлектрическому эффекту (см. 9.5) и др.

Деформирование – изменение относительного расположения частиц в твердом теле под действием напряжения. Наиболее простые его виды – растяжение, сжатие, изгиб, кручение, сдвиг (рис. 8.1). **Деформация** – изменение формы и/или размеров образца в результате деформирования. Деформацию чаще всего оценивают безразмерной величиной – относительным изменением длины, стрелы прогиба, угла закручивания или сдвига образца. Для описания деформирования тел произвольной формы используют **тензор деформаций**, в систему координат которого вкладывают относительные удлинения элементарного объема тела в направлениях осей координат и углы сдвига между ними.

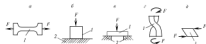


Рис. 8.1. Простые виды деформирования твердых тел: а – растяжение Δ – сжатие, б – изгиб, в – кручение, г – сдвиг, Δ – образец, 2 – шпур, F – внешняя сила

Механические свойства не являются физическими константами вещества, из которого состоит твердое тело. Они существенно зависят от формы, размеров и состояния поверхности образцов, а также от условий и режимов испытания – скорости нагружения (т.е. скорости приложения силы к образцу), температуры, давления, воздействия сред на образец и др. Для того чтобы сопоставить механические свойства твердых тел, имеющих разную природу, испытания проводят при несложных, легко воспроизводимых схемах приложения внешних сил к образцу. Чаще всего целью испытаний является нахождение связи между величиной механической нагрузки и деформацией образца.

Механические испытания классифицируют:

- по схеме приложения к образцу внешних сил;
- по способу нагружения образца, например деформирование с заданной скоростью или приложение постоянной нагрузки;
- по изменению нагрузки (статической, динамической или циклической) во времени.

Статическая нагрузка характеризуется незначительным изменением во времени трех параметров – величины, направления и места приложения к образцу внешних сил, поэтому влиянием сил инерции, возникающих в образце, пренебрегают. При **динамической нагрузке** силовые параметры быстро изменяются во времени, генерируя в образце значительные силы

иерции. *Циклическая нагрузка* происходит при периодическом изменении величины, направления или точки приложения к образцу сил, образующих статическую или динамическую нагрузку. Механические свойства твердых тел при действии циклических нагрузок в большой мере зависят от структуры вещества, из которого состоят образцы, поэтому их называют структурно чувствительными.

Трибологические свойства твердых тел, характеризующие их физические параметры при трении, являются разновидностью механических свойств. Специфика трибологических свойств состоит в том, что они не зависят напрямую от прочности, твердости и других механических характеристик твердого тела, определяемых взаимодействием атомов и молекул в объеме вещества. На трибологические свойства твердого тела влияют главным образом структура, деформационно-прочностные и физико-химические характеристики его поверхностного слоя, который находится в контакте (т.е. касается, соприкасается) с поверхностным слоем другого твердого тела, подвижно сопряженного с первым. Отсюда следует, что трибологические свойства твердого тела, строго говоря, следует отнести к системе, которой является узел трения. Поэтому сравнивать показатели трибологических свойств твердых тел можно лишь при условии, что они определены в одинаковых системах. Это, кстати, справедливо для всех механических свойств, значения показателей которых зависят от выбранной системы механических испытаний.

До недавнего времени трибологические свойства не относили к числу основных свойств твердого тела. Однако в 1950-х годах было замечено, что затраты общества на ликвидацию последствий отказа машин из-за недостаточной работоспособности узлов трения резко возросли и продолжают увеличиваться. Первым обратил на это внимание английский физик и инженер П. Дауст (P. Jost), который в 1956 г. предложил термин «трибология» – наука о взаимодействии контактирующих твердых тел при их взаимном перемещении.

При рассмотрении трибологических свойств твердых тел используют следующие термины.

Вязкое трение, или просто трение, – сопротивление относительному перемещению двух соприкасающихся твердых, а в общем случае конденсированных тел, которое возникает на площадках их касания, действует в плоскости соприкосновения и сопровождается рассеянием энергии. В отличие от внешнего *внутреннее трение* (вязкость) – это сопротивление относительному перемещению частей одного и того же конденсированного тела (см. также 7.5.2).

Поверхность трения – поверхность образца, участвующая во внешнем трении.

Пара трения – система из двух твердых образцов (*деталей трения*), соприкасающихся поверхности которых перемещаются друг относительно

друга. Детали трения выполняются из материала трения. Обычно исследуемый образец истирают о сопряженный стандартный образец, изготовленный ковалентным.

Сила трения – сила сопротивления перемещению деталей трения.

Изнашивание – сопровождающий внешнее трение процесс отделения частиц материала трения с поверхности трения или накопления в образце остаточной деформации, которая приводит к изменению его размеров и/или формы.

Износ – результат изнашивания.

Смазочный материал – материал, помещаемый на поверхность трения для уменьшения силы трения и износа.

Смазка – действие смазочного материала.

Трибология – раздел трибологии, предметом которого являются испытания твердых тел на трение и изнашивание. Их проводят при строго контролируемых условиях трения, после того как поверхности трения образцов «приработались» (см. 8.6) и измерили равновесные параметры микрорельефности. Обычно используют малогабаритные образцы простой формы, образующие пары трения, с помощью которых можно реализовать трение скольжения, качения или качения с проскальзыванием (рис. 8.2). Трение скольжения имеет место, когда скорости перемещения контактирующих твердых тел в точках касания различны (а, б, в, г, з, и, к, л). Трение качения происходит, когда скорости контактирующих тел в точках касания одинаковы по величине и направлению (б, ж, м). Оба вида трения реализуются совместно, если качение сопровождается проскальзыванием (в, з, ж, м).

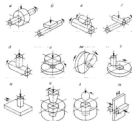


Рис. 8.2. Наиболее распространённые пары трения, используемые в трибологии: а – шар–плоскость; б – шаро́к–вал; в, г – шаро́к–шаро́к; д – шаро́к–вал; е – цилиндр–плоскость; ж – цилиндр–вал; з – цилиндр–цилиндр; и – цилиндр–шаро́к; к – цилиндр–шаро́к; л – цилиндр–шаро́к

Трение покоя – трение двух твердых тел при микросмещении, предшествующих переходу к движению тел относительно друг друга.

В зависимости от физической природы взаимодействий между частицами твердого тела, определяющих механические свойства, различают упругость, пластичность, прочность, твердость и трибологические характеристики твердых тел.

8.2. Упругость

Упругость – свойство твердых тел сопротивляться изменению их объема или формы под действием механических напряжений и самопроизвольно восстанавливать исходное состояние после снятия нагрузки.

На рис. 8.3 приведена диаграмма растяжения образца, изготовленного из пластичного материала, т.е. материала, который необратимо деформируется под нагрузкой. На ней символом $\sigma_{\text{пр}}$ обозначен предел пропорциональности – напряжение, до которого деформация образца линейно зависит от напряжения. Это верхняя граница напряжений, при которых реализуется закон Гука:

$$\sigma = E\epsilon, \quad (8.1)$$

где $\sigma = F/S$ – нормальное напряжение в поперечном сечении образца; F – растягивающая сила; S – площадь поперечного сечения; $\epsilon = \Delta l/l$ – относительное удлинение образца; Δl и l – удлинение и длина образца; E – модуль Юнга, или модуль продольной упругости (Т. Юнг (T. Young) – английский физик XIX в.). Относительное уменьшение поперечных размеров образца после растяжения $\epsilon_2 = -\nu\epsilon_1$, константу ν называют *коэффициентом Пуассона*.

Предел упругости $\sigma_{\text{п}}$ – напряжение, при котором остаточные деформации (т.е. деформации, обнаруживаемые при разгрузке образца) достигают определенного небольшого значения (10^{-3} – 10^{-2} %). Предел упругости ограничивает область упругих деформаций твердых технических материалов.

При кручении тонкостенного трубчатого образца напряжение τ в его поперечном сечении пропорционально сдвигу: $\tau = G\gamma$, где G – модуль сдвига, γ – угол сдвига.

При гидростатическом сжатии твердого тела относительное изменение его объема θ пропорционально давлению p : $\theta = -Kp$, где K – модуль объемного сжатия, $\theta =$



Рис. 8.3. Зависимость напряжения σ в образце от его относительного удлинения ϵ при растяжении: $\sigma_{\text{п}}$ – предел пропорциональности; $\sigma_{\text{у}}$ – предел упругости; $\sigma_{\text{к}}$ – предел прочности (наибольшее обобщенное)

$\epsilon_{11} + \epsilon_{22} + \epsilon_{33} = 3\epsilon$, где ϵ – средняя (гидростатическая) деформация, $\rho = -\sigma$, $\sigma = (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})/3$. Отсюда следует, что $\sigma = 3K\epsilon$.

Константы E , ν , G , K характеризуют упругость твердого тела. Для изотропных тел, находящихся в однородном напряженном состоянии, модули упругости одинаковы во всем направлении и связаны соотношениями

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)}, \quad K = \frac{E}{3(1-2\nu)}. \quad (8.2)$$

Для большинства твердых тел $\nu = 0,25 - 0,35$. Значения модуля продольной упругости E некоторых материалов приведены в табл. 8.1.

Таблица 8.1. Модули упругости E некоторых материалов

Материалы	E , ГПа	Материалы	E , ГПа
Металлы		Волокна	
Вольфрам	420	Углеродные	200–600
Металлы	504	Березовые	до 450
Барийевый	310	Арамидные «Кевлар»	100–150
Железо	210	Стеклоугле	60
Медь	121	Шелковые	6,5
Титан	118	Поликристаллические (натрон)	4,6–5,8
Алюминий	71	Хлопчатые	3–4
Хром	28	Полиамидные (капрон)	3,2–3,5
Сверхпроводы		Полиэфирные (шилак)	
Алюм	900	Дерево	
Оксид алюминия (нитридные кристаллы)	300–1500	Графит	44–68
Нитрид бора	720	Стеклопластик	14–36
Карбид кремния (нитридные кристаллы)	400–550	Кость	23
Стекло и керамика		Древесина	
Оксиды керамика	140–380	Фенопласты	7–9
Стекло	85–140	Лед	3
Стекло кварцевое	75	Полистирол	2,7
Стекло сапфировое	65–70	АБС-пластик	2,5–2,7
Фурфур	39–30		

В случае анизотропного материала, например монокристаллов, E , G и ν принимают разные значения в различных кристаллографических направлениях и их величины могут изменяться в широких пределах (табл. 8.2).

Таблица 8.2. Модуль упругости E и G для некоторых металлических монокристаллов

Металл	$E_{\text{длин.}} \text{ ГПа}$	$E_{\text{длин.}} \text{ ГПа}$	$G_{\text{длин.}} \text{ ГПа}$
Al	64	77	26
Cu	68	210	76
Fe	132	277	113
Pb	11	39	14
W	400	400	155

Природа упругости твердых тел определяется силами взаимодействия атомов, из которых состоит тело. При температуре абсолютного нуля атомы занимают равновесные положения. Это значит, что сумма сил, действующих на атом со стороны остальных атомов, равна нулю, а потенциальная энергия атома минимальна. Величины сил притяжения и отталкивания, которые называют центральными силами, зависят только от расстояния между атомами. В твердых телах действуют также нецентральные силы, значения которых зависят от так называемых валентных углов – углов, образованных двумя направлениями химических связей, исходящими из одного атома. Нецентральные силы уравновешены при равновесных значениях валентных углов.

Когда на твердое тело действуют внешние силы, атомы смещаются из равновесных положений. Это обуславливает увеличение потенциальной энергии тела на величину, равную работе внешних сил по изменению объема и формы тела. После снятия нагрузки конфигурация упруго деформированного тела с неравновесными межатомными расстояниями и валентными углами оказывается неустойчивой и самопроизвольно возвращается в равновесное состояние. Избыточная потенциальная энергия тела превращается в энергию колеблющихся атомов, т.е. в теплоту. Малые отклонения межатомных расстояний и валентных углов от равновесных значений пропорциональны силам, действующим между атомами. Информацию о межатомном взаимодействии в кристаллической решетке твердого тела дает вторая производная энергии взаимодействия атомов по расстоянию между ними.

Представления о природе упругости твердых тел предполагают существование упругих доменов – областей кристаллического твердого тела с различной спонтанной деформацией, возникающих при образовании в твердом теле новой фазы. Упругие домены образуются при механическом двойниковании, упорядочении твердых растворов, мартенситном превращении стали (см. 3.1.9). Упругими доменами могут быть различно ориентированные области одной и той же фазы, имеющие более высокую симметрию, чем исходная фаза, а также области разных фаз.

Под действием внешних механических нагрузок один из доменов становится энергетически более выгодным, чем другой, и доменные стенки

сдвигаются, увеличивая объем более выгодного домена. При достаточно больших нагрузках полидоменная образец может превратиться в монодоменный. После снятия нагрузки полидоменная структура твердого тела восстанавливается. Если подвижность доменных стенок достаточно велика, образец демонстрирует «сверхупругость», поскольку сдвигание стенок приводит к его дополнительной деформации.

Теория упругости изучает деформации и напряжения, а также перемещения частиц, которые возникают в покоящихся упругих телах под действием внешних сил.

Закон Гука, записанный в виде приведенных выше формул, определяет зависимость между напряжениями и деформациями, которые развиваются в направлении действия внешней силы. Однако деформация может возникать и в иных направлениях. В этих случаях закон Гука в элементарной форме уже недостаточен. Основной физической закон теории упругости – это *обобщенный закон Гука*. Он устанавливает линейную зависимость не только между одним напряжением и соответствующей ему деформацией, но и между компонентами σ_{ij} тензора напряжений и каждым из соответствующих им компонентов ϵ_{ij} тензора деформаций. Уравнения обобщенного закона Гука для изотропных твердых тел имеют вид.

$$\begin{aligned} \sigma_{11} &= \lambda\theta + 2\mu\epsilon_{11}, & \sigma_{22} &= \lambda\theta + 2\mu\epsilon_{22}, & \sigma_{33} &= \lambda\theta + 2\mu\epsilon_{33}, \\ \sigma_{12} &= 2\mu\epsilon_{12}, & \sigma_{23} &= 2\mu\epsilon_{23}, & \sigma_{31} &= 2\mu\epsilon_{31}, \end{aligned} \quad (8.3)$$

где λ и μ – постоянные Ламе (упругие константы Ламе), названные по имени французского математика Г. Ламе (G. Lamé).

Линейная зависимость между напряжениями и деформациями при малых деформациях характерна для большинства твердых материалов – металлов, керамики, горных пород, древесины. Причиной нелинейности могут быть релаксация напряжений в твердом теле; *упругое последействие* – явление релаксации, состоящее в изменении с течением времени деформированного состояния твердого тела при неизменном напряженном состоянии; внутреннее трение, которое сопровождается необратимым преобразованием в тепло механической энергии, сообщенной телу при деформировании. Уравнения нелинейной упругости можно придать форму, подобную обобщенному закону Гука, если заменить модули упругости некоторыми функциями, которые определяют экспериментально для каждого нелинейно упругого твердого тела.

Математическую задачу теории упругости решают для твердых тел, находящихся в состоянии равновесия. Зная действующие на тело внешние силы (нагрузку) и граничные условия, определяют в любой точке тела значения компонентов тензоров напряжений и деформаций, а также компоненты вектора перемещений частицы тела. Эти 15 величин определяют в виде функций от координат точек тела. В общем случае эта задача не

решается. Точные аналитические решения имеются лишь для некоторых частных задач: об изгибе и кручении бруса, о контактом взаимодействии двух твердых тел, о концентрации напряжений, о действии силы на вершину конического тела и др.

Поскольку уравнения теории упругости являются линейными, задачу о совместном действии на твердое тело двух систем сил решают путем суммирования решений для каждой системы сил, действующей отдельно (принцип суперпозиции). В частности, если найдено решение для действия на твердое тело силы, сосредоточенной в какой-то его точке, задачу теории упругости при произвольном распределении нагрузки решают методом интегрирования. Подобные решения получены лишь для небольшого числа твердых тел: бесконечное пространство, полупространство, ограниченное плоскостью, и некоторые другие. Теория упругости располагает рядом частных аналитических методов решения некоторых задач. Это названные по именам авторов методы Ритца (W. Ritz – швейцарский физик и математик), Бубнова-Галёркина (И.Г. Бубнов – русский инженер, один из основоположителей строительной механики кораблей; Б.Г. Галёркин – советский инженер, создатель теории изгиба пластин), Кастильяно (С.А. Castigliano – итальянский механик и инженер), Бетти (E. Betti – итальянский математик), а также метод упругих потенциалов и др. Интенсивно разрабатываются численные методы решения задач теории упругости, метод конечных элементов, конечно-разностные и др.

При решении так называемых плоских задач теории упругости, когда один из компонентов перемещения равен нулю, а два других зависят только от двух координат, применяют методы теории функций комплексного переменного. Для оценки напряженного состояния часто используемыми в технике стержней, пластин и оболочек найдены приближенные решения уравнений упругости на основе упрощающих предположений.

В задаче термоупругости определяют напряжения и деформации, возникающие из-за неоднородного распределения температуры в твердом теле.

Большой практической интерес представляют задачи теории упругости для неоднородных тел. В этих случаях коэффициенты λ и μ в уравнениях обобщенного закона Гука (8.3) являются не константами, а функциями координат. Эти функции описывают распределение упругости в твердом теле. Для поликристаллических твердых тел структура и свойства которых реализуются посредством случайных процессов, функции распределения основаны на теории вероятности.

Экспериментальными методами теории упругости являются метод многооточечного тензометрирования, т.е. измерения деформаций с помощью мезолабачного – мезолазерных приборов, преобразующих деформацию твердого тела в электрический сигнал; поляризационно-оптический метод, основанный на свойстве прозрачных оптически чувствительных твердых тел становиться оптически анизотропными при де-

формирования (см. 13.4.3), и др. Они позволяют определить распределение напряжений и деформаций в твердом теле или на его поверхности опытным путем. Их используют для контроля решений, полученных аналитически, особенно при упрощающих допущениях. Иногда эффективны экспериментально-теоретические методы, с помощью которых частичную информацию об искомым функциях получают из опытов.

Теория упругости – основа расчетов на прочность, деформируемость и устойчивость в промышленном и гражданском строительстве, авиа- и ракетостроении, машиностроении, в горной промышленности, а также в физике, сейсмологии, биомеханике и др. Объектами исследования этой теории являются машины, сооружения, конструкции и их элементы, горные массивы, плотины, геологические структуры, части живого организма, находящиеся под действием сил, температурных полей, облучений и других воздействий. В результате расчетов методами теории упругости определяют допустимые нагрузки, при которых в объекте не возникает σ или ϵ , опасные с точки зрения прочности или недопустимые по условиям работы объекта; целесообразные конструкции машин, сооружений и их деталей; динамические напряжения и перегрузки, возникающие при колебаниях конструкций; условия, при которых объект теряет устойчивость. Этим расчетам определяют также материалы, подходящие для изготовления объекта, или материалы, которыми можно заменить части организма (кожные и мышечные ткани, кровеносные сосуды и т.п.).

8.3. Пластичность

Пластичность – свойство твердых тел необратимо деформироваться под действием механических нагрузок. Отсутствие или незначительную пластичность называют хрупкостью.

Значение понятия пластичности твердых тел для техники состоит в следующем. Оценка пластичности позволяет определить запасы деформируемости конструктивных материалов, расширяет возможности создания устойчивых конструкций с минимальной массой. Пластичность обуславливает надежность и безопасность многих современных сооружений, повышая их сопротивляемость ударным и усталостным нагрузкам.

На рис. 8.4 приведен фрагмент диаграммы деформирования твердого тела при одноосном растяжении (см. рис. 8.1, а).

Видно, что при напряжениях $\sigma \leq \sigma_{0.2}$ обратимая деформация образца соответ-



Рис. 8.4. Типичная зависимость напряжение-деформация при одноосном растяжении твердого тела в доминирующую нагрузку – пластическую деформацию

вует закону Гука (8.1). При дальнейшем увеличении нагрузки связь между σ и ϵ становится нелинейной и необратимой. Возрастание σ с увеличением ϵ называют деформационным упрочнением. При разгрузке образца от напряжения $\sigma > \sigma_{0.2}$ (точка M) зависимость $\sigma(\epsilon)$ соответствует прямой отрезку MN , параллельному участку упругости OA . Часть деформации образца $\epsilon_r = NM_1 = \sigma / E$ упругая, отрезок $\epsilon_p = ON$ соответствует эластической деформации. Полная деформация образца равна сумме упругой и пластической частей деформации $\epsilon = \epsilon_r + \epsilon_p$.

В большинстве твердых образцов пластичность обнаруживают по образованию шейки. Эту локальную деформацию оценивают величиной относительного уменьшения сечения $\psi = (S_0 - S_k)/S_0$, где S_0 и S_k – площади поперечного сечения образца: начальная и в момент разрушения. В случае однородного напряженного состояния, когда значения ϵ и σ одинаковы во всех точках твердого тела (шейка в круглых и плоских образцах, стенки тонких трубок при растяжении, кручении и деформировании внутренним давлением), обнаружить пластичность достаточно просто. Для неоднородно нагруженных твердых тел, т.е. находящихся в сложном напряженном состоянии, эта процедура затруднена необходимостью сравнения значений σ и ϵ при нагружении и разгрузке образцов.

Пластическая деформация впервые появляется в образце при определенных условиях нагружения. Условие пластичности – математическое соотношение, определяющее границу, которая разделяет области пластического (точнее, упругоэластического) и упругого состояний твердого тела. Установление условий пластичности – одна из основных задач теории пластичности – науки о пластической деформировании твердых тел.

Для металлов наиболее применимы условия пластичности Треска (Н. Треска – французский инженер, 1864 г.) и Мизеса (R. Mises – немецкой математик и механик, 1913 г.). Согласно условию Треска пластическая деформация появляется, когда максимальное касательное напряжение в точке твердого тела достигает некоторого критического значения. Например, при сдвиге условии пластичности $\tau_{\max} \geq \tau_p$, где τ_p – предел упругости при сдвиге. По Мизесу, критерием возникновения пластической деформации является критическое значение интенсивности напряжений (величина касательного напряжения на элементарной площадке, единичного направления к главным осям напряжений) $\sigma_e \geq \sigma_{0.2}$. Условия пластичности Треска и Мизеса отличаются незначительно: $0.816 \leq \sigma_p / \tau_{\max} \leq 0.941$.

Для твердых тел, находящихся в сложном напряженном состоянии, зависимость между напряжениями и пластическими деформациями неоднозначна. Деформация зависит не только от текущих (мгновенных) значений напряжения, но и от того, в какой последовательности изменялись напряжения до достижения этих значений, т.е. от процесса деформирования.

Итак, пластичность твердых тел определяется не только их природой (атома, химические связи, фазовый состав, кристаллическая структура), но и условиями деформирования образцов (температура, напряженное состояние, последовательность и скорость нагружения). Поэтому пластичность не является физической константой вещества.

Математическая теория пластичности – раздел математики, в котором разрабатываются методы решения задач о взаимном перемещении частей деформируемого твердого тела. В теории пластичности твердых тел входят частные теории пластического течения, идеальной пластичности, упругопластических процессов.

Теория пластического течения устанавливает связь между тензорами напряжений и приращением пластической деформации (или тензорами скоростей пластической деформации) твердого тела. Термин «течение» в теории пластичности имеет смысл, отличный от течения жидкостей: уравнения теории пластического течения не зависят от времени, т.е. при фиксированных нагрузках деформация пластического тела не происходит. В противном случае имеет место ползучесть, которая рассмотрена в 8.4.

Теория идеальной пластичности, созданная в 1871 г. Сен-Венсаном, касается идеально-пластических твердых тел, которые не упругиваются в процессе деформирования. Предполагается, что в сложном напряженном состоянии, когда $\sigma_x = 0$, такие тела практически не сжимаются.

В идеальном пластическом теле поверхность нагружения фиксирована. Она получила название поверхности пластичности или текучести. Уравнение этой поверхности имеет вид $f(\sigma_x) = 0$ – условие пластичности.

Если максимальное касательное напряжение $\sigma_{\max} = k$, где k – константа материала, то

$$\frac{\partial \sigma_x}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_y}{\partial y} = 0$$

– уравнения равновесия;

$$(\sigma_x - \sigma_y)^2 + 4\tau_{xy}^2 = 4k^2$$

– условие пластичности;

$$\frac{\dot{\epsilon}_x - \dot{\epsilon}_y}{\sigma_x - \sigma_y} = \frac{\dot{\epsilon}_{xy}}{\tau_{xy}}, \quad \dot{\epsilon}_x + \dot{\epsilon}_y = 0$$

– условия изотропии, т.е. совпадение главных осей тензоров напряжений и скоростей пластических деформаций;

$$\dot{\epsilon}_x = \frac{\partial v}{\partial x}, \quad \dot{\epsilon}_y = \frac{\partial v}{\partial y}, \quad \dot{\epsilon}_{xy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right)$$

– формулы Коши, связывающие компоненты скоростей деформации с компонентами скорости перемещений u и v (О.Коши, О. Савару – французской математик).

Замкнутость системы уравнений равновесия и условия пластичности относительно трех неизвестных компонент напряжений σ_x , σ_y и τ_{xy} обуславливает статическую определенность задачи.

Паряду с условием максимального касательного напряжения можно использовать другие условия пластичности.

Обобщением теории идеальной пластичности для упрочняющегося твердого тела является теория трансляционного упрочнения, созданная выдающимся советским ученым-механиком А.Ю. Иллариным. Согласно этой теории, при росте пластических деформаций в твердом теле происходит смещение границы пластичности в пространстве напряжений.

Теория трансляционного упрочнения описывает эффекты приобретенной анизотропии твердых тел и связанный с ней эффект Бауэншера (1879 г., J. Baushinger – немецкий физик и механик) – сжатие $\sigma_{\text{сж}}$, θ , и σ , в результате изменения знака нагружения, если первоначальная нагрузка обусловила пластическую деформацию твердого тела. Теория спользается рассматривают упрочнение пластических тел, представляя их как поликристаллические агрегаты с равновероятным распределением зерен. Пластическая деформация агрегата происходит в результате скопления зерен по так называемым линиям скопления, направление которых зависит от движения и накопления дислокаций на границах зерен. На основе этих представлений получили развитие теории обработки металлов давлением, несущей способности конструкций, динамики уруго- и жесткопластических твердых тел.

Теория уругопластических процессов основана на работах советского физика А.А. Ильюшина, который предложил (1943 г.) уравнения для описания малых уругопластических деформаций твердого тела. Эти уравнения оперируют с так называемыми девиаторами напряжений и деформаций. Девиатор напряжений – тензор, определяющий напряжение в точке твердого тела, не связанное с его всесторонним сжатием. Девиатор деформаций – тензор, определяющий величину малую деформацию, не связанную с изменением объема твердого тела. Основным положением теории уругопластических процессов является постулат Ильюшина, согласно которому модуль вектора напряжений θ в изотропном твердом теле и его направление в специфической системе координат, названной ревером Френе (Ф. Френе, F. Frenet – французский математик, 1847 г.), однозначно определяется изменением параметров процесса нагружения от начала до текущего момента:

$$\theta = \sigma_0 \sum_{i=1}^4 P_i \sin \theta_i,$$

где $\sigma_0 = |\sigma|$ – модуль вектора напряжений; θ_i – углы его ориентации; вектор девиатора деформации описывает траекторию с четырьмя кривизнами

k и пятью единичными векторами p . Другое фундаментальное свойство изотропных твердых тел отражено в *критерии эквивалентности пластической деформации*: направление вектора напряжений в репере Френета зависит от изменения кривизны предшествующей траектории деформации, но не всей, а лишь последней части траектории, длина которой характерна для данного твердого тела и названа *слепком эквивалентности*. Идеи теории упруго-пластических процессов реализованы в так называемых *эквивалентных моделях*, использующих зависимости напряжение–деформация в виде функционала – обобщенного понятия переменной величины, зависящей от выбора одной или нескольких функций.

Главная трудность в решении упругопластических задач состоит в отыскании границы между областью пластической деформации твердого тела и областью, еще деформируемой упруго. Эту трудность удалось преодолеть (1946 г.) советскому ученому в области механики Л.А. Галдину, решившему задачи об образовании пластических областей вокруг отверстий и при кручении стержней переменного сечения.

Формулировка математической задачи теории пластичности отличается от задачи теории упругости тем, что уравнения обобщенного закона Гука (8.3) заменяются соотношениями одной из частных теорий пластичности. При использовании соотношений пластичности, относящихся к конкретным процессам, анализируют физическую достоверность решения краевой задачи, так как в большинстве случаев не все условия нагружения тела произвольной формы, вызывающее во всех его точках пластические деформации. С помощью теорий пластичности описывают свойства металлов, горных пород, льда и других материалов.

Пластические деформации испытывают детали конструкций и сооружения, изготовленные при обработке давлением (прокатка, штамповка, ковка и др.), пласти земной коры и другие объекты. Учет пластичности позволяет определять запасы прочности, деформируемости и устойчивости, расширяет возможности создания конструкций минимальной массы. В ряде конструкций пластичность обеспечивает надежность и безопасность эксплуатации изделий, снижает концентрацию напряжений, повышает сопротивляемость деталей машин ударным и усталостным нагрузкам.

8.4. Прочность

Прочность – свойство твердых тел сопротивляться разрушению (разделению на части), а также необратимому изменению формы (пластической деформации) под действием внешних сил.

8.4.1. Физическая природа прочности

Прочность твердого тела определяется силами взаимодействия атомно-молекулярных частиц, входящих в его состав. Сила взаимодействия пары



Рис. 8.5. Зависимость силы взаимодействия двух атомов от расстояния между ними

соседних атомов зависит от расстояния между ними, если пренебречь влиянием окружающих атомов (рис. 8.5). При так называемом равновесном состоянии ($r_0 \approx 0,1$ нм) она равна нулю, при меньших (атомы отталкиваются), при больших (атомы притягиваются).

Критическому расстоянию r_c соответствует максимальная по величине сила притяжения F_c . Если при растяжении образца действующая на пару атомов внешняя сила $F > F_c$, атомы будут удаляться друг от друга. Для разрушения твер-

дого тела вдоль некоторой поверхности надо, чтобы все пары атомов, расположенные по обе стороны от нее, испытывали действие силы, большей F_c . Теоретическая прочность — напряжение σ_c , отвечающее силе F_c , $\sigma_c = 0,1 E$, где E — модуль Юнга. Прочность твердых телмехических материалов на 2–3 порядка меньше σ_c , так как их структура не идеальна и внешние напряжения распределяются по сечению образца неравномерно.

Если напряжение на малом участке (его размер соизмерим с межатомным расстоянием) твердого тела превышает σ_c , то сплошность тела на этом участке нарушается, т.е. происходит разрыв. Когда края разрыва разойдутся на расстояние $\delta > r_c$, в твердом теле образуется микротрещина (рис. 8.6). Локальные напряжения максимальны у ее края и растут с увеличением поперечного размера трещины. Пока он больше некоторой критической величины $\delta_c \sim \sqrt{E\gamma}$ (γ — энергия единицы площади свежобразованной поверхности трещины), трещина с большой скоростью растет по всему сечению тела, приводя к его разрушению. Зарождению и росту микротрещин способствуют термические флуктуации колебаний атомов.

Прежде чем внешняя сила достигнет величины, необходимой для разрушения тела, отдельные группы атомов, прежде всего входящие в состав кристаллических дефектов вблизи трещин, испытывают перестройки. Это обуславливает уменьшение (релаксацию) локальных напряжений в твердом теле, что сопровождается необратимым изменением его формы — пластической деформацией. Поскольку последняя всегда предшествует разрушению твердых тел, энергия γ включает в себя и работу пластической деформации. Если значительная пластическая деформация развивается не только вблизи поверхности разрушения, но и в объеме тела, разрушение называют вязким. Пластическая деформация кристаллических твердых тел происходит под воздействием касатель-



Рис. 8.6. Схема образования микротрещины. Загнатована область, в которой произошла релаксация напряжений

ных напряжений. Напряжение, при котором начинается пластическая деформация, является константой материала. Значительные расхождения (несколько порядков) между теоретически и экспериментально определенными значениями предела текучести связаны с движением дислокаций в кристалле.

Хрупок разрушение твердых тел происходит без заметных следов пластической деформации. Тип разрушения можно определить по структуре поверхности излома образца. Хрупок разрушение кристаллических тел сопровождается сколом по кристаллографическим плоскостям спайности, вязкое – слиянием микроуступов и скоплением кристаллических образований. Чем ниже температура, тем вероятнее хрупкое разрушение, а чем выше – вязкое. Температуру перехода от вязкого к хрупкому разрушению твердых тел называют критической температурой хладноломкости.

Разрушение твердых тел как процесс зарождения и роста трещин характеризуется временем τ от момента приложения нагрузки до момента разрыва образца. Этот промежуток времени, получивший название «долговечность», является фундаментальной характеристикой прочности твердых тел. Согласно уравнению Жювона, долговечность твердых тел при растяжении определяется из выражения:

$$\tau = \tau_0 \exp \left(\frac{U_A - \sigma V}{kT} \right), \quad (8.4)$$

где τ_0 – время, приблизительно равное периоду тепловых колебаний атомов в твердом теле (10^{-12} с); U_A – энергия преодоления межатомных и химических связей, или энергии субмицеллы твердого тела; V – активационный объем (несколько тысяч атомных объемов), величина которого зависит от структуры твердого тела. В области существенных для техники значений τ для каждого твердого материала существует предельное значение напряжения σ_c , при превышении которого образец разрушается практически мгновенно, а при меньших напряжениях – «живет» достаточно долго. Это значение σ_c называют пределом прочности твердого тела (см. рис. 8.3).

Итак, когда к образцу прикладывают внешние напряжения, он деформируется сначала упруго, затем пластически. Около структурных неоднородностей, имевшихся в исходном образце или возникших при его пластической деформации, образуются значительные локальные напряжения. В этих местах зарождаются микротрещины. Хотя их концентрация в твердом теле может быть очень большой (до 10^{15} см⁻³), размеры зарождающихся трещин определяются масштабом структурных неоднородностей и, как правило, меньше l_0 . Под действием постоянного напряжения размеры и концентрация трещин медленно растут. Однако твердое тело не разру-

шается до тех пор, пока случайно, например в результате сдвига соседних трещин, одна из них не достигнет до критического размера. Время t «затрачивается» на «ожидание» термофлуктуационного зарождения микротрещин и на их рост до размера k_c . Поэтому при создании прочных материалов заботятся не столько о том, чтобы трещины не зарождались, сколько о том, чтобы они не росли. Представление о соотношении упругих и пластических деформаций, предшествующих разрушению кристаллических твердых тел, дает табл. 8.3. Низкотемпературные кристаллы (вискозель, угль) – тонкие (~ 10 нм) монокристаллы, обладающие высокой прочностью из-за малого числа дефектов в их структуре.

Таблица 8.3. Деформационно-прочностные характеристики кристаллов

Твердое тело	σ_c , Па	Деформация, %	
		упругая	пластическая
Идеальный кристалл	$(1,5-2,0) \cdot 10^{10}$	1-5	—
Кристалл металла	$(0,1-1,0) \cdot 10^9$	10^{-2}	10-100
Низкотемпературные кристаллы	$(0,5-1,4) \cdot 10^{10}$	0,5-2,0	1-1,5

Случайное распределение дефектов структуры по объему образца, по размерам, по степени прочности и вероятностная природа термооских флуктуаций обуславливают разброс значений прочности при испытаниях одинаковых образцов в идентичных условиях. Вероятность «встретить» в образце «слабое» место тем больше, чем больше его объем. Поэтому показатели прочности малых образцов выше, чем больших из того же материала (так называемый *размерный эффект*). Участки концентрации напряжений, где легче зарождается микротрещина, чаще всего встречаются вблизи поверхности образцов (следы обработки, царапины). Поэтому полировка поверхности и применение защитных покрытий повышает прочность твердых тел.

8.4.2. Показатель прочности

В зависимости от природы твердых тел, напряженного состояния образцов и условий механических испытаний, в физике и в технике приняты разные меры прочности.

На рис. 8.3, иллюстрирующем разрушение образца одновременно действующей нарастающей силой, обозначены: *предел текучести* (σ_s) – напряжение, при котором в образце под действием внешней силы начинает развиваться пластическая деформация; *предел прочности* (σ_b) – напряжение, соответствующее максимальному (в момент разрушения) значению нагрузки в образце.

Сопротивление твердых тел пластическому деформированию характеризуют напряжениями, необходимыми для достижения критической ве-

личны остаточных деформаций. Если тело разрушается без заметной пластической деформации, определяют условный предел текучести – напряжение (большее, чем σ_y), при котором остаточная деформация достигает критического (установленного стандартом) значения. Условный предел текучести, соответствующий напряжению, которое вызывает при растяжении образца пластическую деформацию 0,2 %, обозначают $\sigma_{0,2}$.

В технике отношение (σ_u) наибольшей силы, которую выдерживает образец, к исходной площади его поперечного сечения имеет несколько названий: *условный предел прочности, временное сопротивление, разрывное напряжение*. Характеристики прочности твердых тел при $T = 20^\circ\text{C}$ приведены в табл. 8.4.

При растяжении многих твердых тел разрыву образца предшествует образование так называемой «шейки», т.е. местное утоньшение образца. Соответственно уменьшается сила, необходимая для его деформирования. *Истинный предел прочности (σ_{act})* – отношение значения растягивающей силы в момент разрыва образца к наименьшей площади его поперечного сечения в шейке. При одноосном растяжении твердых тел условный предел прочности меньше истинного: $\sigma_b < \sigma_{act}$. Предшествующее разрыву местное уменьшение поперечных размеров образцов из хрупких материалов незначительно. Временное сопротивление хрупких материалов растяжению обозначают σ_{01} , σ_{02} – σ_{0n} .

Разрушение цилиндрического образца при продольном сжатии происходит без уменьшения сжимающей силы. В этом случае пределы прочности σ_c и σ_{c01} вычисляют как отношения значений сжимающей силы в момент перед разрушением образца к площади его поперечного сечения – исходной и при разрушении соответственно.

При кручении тонкостенного трубчатого образца определяют пределы прочности при сдвиге (τ_s) как наибольшее касательное напряжение, предшествующее разрушению образца.

Пределы прочности твердых тел, находящихся в сложном напряженном состоянии, определяют как значение некоторой комбинации компонентов тензора напряжений или тензора деформаций перед разрушением. Значение предела прочности зависит в этом случае от порядка приложения деформирующих нагрузок: разрушение одних твердых тел наступает, когда предельного значения достигает растягивающее напряжение; других – касательное напряжение; третьих когда достигает максимального значения интенсивность напряжений, и т.д.

Оценка сопротивления твердого материала разрушению под действием статических нагрузок часто оказывается недостаточной для определения его пригодности к работе в составе конструкций. Во многих случаях требуется оценить прочность элементов сооружений при воздействии динамических нагрузок, значение и направление которых быстро изменяются во времени (удар, взрыв и т.п.).

Таблица 8.4. Прочность твердых тел при растяжении

Материал	$\sigma_{0.2}$, МПа	$\sigma_{0.1}$, МПа	Материал	$\sigma_{0.2}$, МПа	Материал	$\sigma_{0.2}$, МПа
Металлы и сплавы						
Высокопрочные стали	1850–2000	1400–1700	Берил	$15\text{--}75 \cdot 10^3$	Керамические сплавы	
Легированные стали ВТ-6	1500	–	Карбид кремния	$4 \cdot 10^3$	Бериллолит	300–1350
Легированные стали	1200	1100	Стеклокварц	$2,8 \cdot 10^3$	Ортоклазит	150–700
Алюминиевые сплавы В96	870	830	Араукано (Кварц)	$12\text{--}40 \cdot 10^3$	Абобит (ПИА)	90–130
Бронза алюминия	800	710	Углерод	$0,2\text{--}3,5 \cdot 10^3$	Углеродистая	85–1600
Берил (кристалл)	690	–	Оксид алюминия	$2 \cdot 10^3$	Стеклолит	80–210
Молибден (кристалл)	515	125	Полиэфирное (синтет.)	$0,8\text{--}1 \cdot 10^3$	Геттинг	70–160
Углеродистые стали	450–500	300–420	Пластмассы (органо-стекло)		Графитопласт	50–52
Медный сплав МАН9	380	330	Оксид алюминия	$110\text{--}201 \cdot 10^3$	Термопластичные полимеры	15–120
Никель (кристалл)	336	36	Карбид кремния	$9,5 \cdot 10^3$	Стекло и керамика	
			Нитриды кремния	$0,5\text{--}7,5 \cdot 10^3$	Оксиды керамики	100–400
					Силлици	100–2500*
					Кварцевое стекло	70–160
						до 1600*
						до 2000*

Примечание * – прочность при сжатии

Сопротивление твердых тел действию динамических нагрузок имеет специфические черты. Запавывание текучести имеет место при мгновенном приложении к образцу нагрузки, вызывающей его текучесть в условиях статического нагружения, и состоит в том, что пластическая деформация возникает не тотчас, а по истечении некоторого промежуточного времени – так называемого периода запавывания текучести. Если нагрузку снять до истечения этого периода, остаточная деформация не возникает и образец деформируется упруго. Вследствие запавывания текучести пластичные при статическом нагружении твердые тела могут разрушаться хрупко под действием ударных нагрузок.

Ударная волна – движущаяся во веществе со сверхзвуковой скоростью (1–10 км/с) тонкая (сопоставимая с периодом решетки) переходная зона, в которой происходит резкое увеличение плотности (в несколько раз), давления (10^3 МПа) и температуры (до 10^3 К). Она инициирует в твердом теле перестройку кристаллической решетки или образование новой фазы с преодолением огромных активационных барьеров (1–10 эВ). Сформировавшиеся метастабильные кристаллические и аморфные структуры могут сохраняться долго после прохождения волны. Это явление используется для получения материалов с заданными, часто уникальными физическими свойствами, например технического алмаза и высокопрочной модификации нитрида бора – боразона. Ударные волны используют в технологических процессах упрочнения деталей, резки и сварки металлов, прессования порошков и др. Эти технологии базируются на представлениях физической теории ударных волн, одним из основателей которой и создателем советской научной школы высокомолекулярных гидродинамических явлений был Я.Б. Зельдович.

Для оценки склонности твердых тел к запавыванию текучести при ударных нагрузках введена специальная характеристика – ударная вязкость, измеряемая работой разрушения стандартным образом надрезанного образца при ударном изгибе на маятниковом копре. Таким образом можно оценить также прочность образцов, имеющих трещины, нарушения сплошности и другие концентраторы напряжений. Полную энергию удара относят к начальной площади поперечного сечения образца, снабженного надрезом U-, V- или T-образной формы. Ударную вязкость для плоского напряженного состояния твердых образцов обозначают KC или a_u . Дают:

$$a_u = K / S_0$$

где K – полная работа удара; S_0 – начальная площадь сечения образца в месте надреза. По температурной зависимости ударной вязкости оценивают склонность конструкционных материалов к хладноломкости.

Показатели прочности твердых тел определяют при регламентированных условиях механических испытаний – температура, давление, химическая активность окружающей среды, параметры нагружения образцов.

Длительное воздействие механических нагрузок приводит к необратимым изменениям структуры твердых тел, обуславливающим снижение их прочности. Зависимость прочности от длительности нагружения возникает вследствие «затуха» физических механизмов, ослабляющих химические связи в твердом теле. Эти механизмы различны при воздействии постоянных и циклических нагрузок, поэтому представления о прочности твердых тел, терминология и уравнения теории прочности в этих случаях имеют свою специфику.

8.4.3. Длительная прочность

Длительная прочность – свойство твердых тел разрушаться не тотчас после приложения нагрузки, а спустя некоторое время. Ее характеризуют кинетической зависимостью разрушающего напряжения при заданной температуре (рис. 8.7). *Предел длительной прочности* σ_L – напряжение, вызывающее разрушение твердого тела при заданной температуре за определенное время (t). При прочих равных условиях $\sigma_L < \sigma_B$. Кривая длительной прочности твердых тел, находящихся в сложном напряженном состоянии, представляет собой кинетическую зависимость интенсивности разрушающих напряжений $\sigma_d(t)$.

При длительном нагружении образцов разрушению предшествует деформация ползучести. *Ползучесть* – непрерывное пластическое деформирование твердых тел под действием постоянной нагрузки. Ползучести подвержены все кристаллические и аморфные твердые тела при любых механических нагрузках. Она происходит в широком диапазоне температур от жидкого гелия до плавления твердого тела. С увеличением температуры скорость ползучести растет, поэтому главное требование, предъявляемое к жаропрочным материалам, – малая скорость ползучести.

Кривой ползучести называют график зависимости деформации твердого тела от времени действия постоянной нагрузки при $T = \text{const}$ (рис. 8.8).



Рис. 8.7. Типичная кривая длительной прочности образца в стали при растяжении



Рис. 8.8. Типичная кривая ползучести твердого тела

Процесс ползучести подразделяют на три стадии: *I* – неустановившаяся ползучесть, когда скорость деформирования, обуславливающего упругие образцы, со временем снижается; *II* – установившаяся ползучесть с постоянной скоростью деформирования; *III* – ускоренная ползучесть, которая заканчивается разрушением образца. Мгновенная деформация ϵ_0 возникает при приложении нагрузки к образцу.

Длительность стадии *I* обычно коррелирует с величиной ϵ_0 – начальной деформацией образца при приложении нагрузки: чем меньше ϵ_0 , тем короче стадия *I*. При неустановившейся ползучести скорость деформации $d\epsilon/dt = \dot{\epsilon} = At^{-n}$, где $A(\sigma, T)$ – величина, не зависящая от t , $0 < n < 1$. При $n = 1$

$$\epsilon = \alpha \ln t + C,$$

где α и C – постоянные. Кривизна участка *I* кривой ползучести определяется наличием со временем источников дислокаций, которые имеются в недеформированном образце и активируются под действием напряжений. При повышении σ и T значения α и C увеличиваются, а n уменьшается.

Стадия *II* соответствует динамическому равновесию процессов деформационного упрочнения и разупорядочения образца вследствие термодиффузионного движения дислокаций. Экспериментально установлены два вида зависимости скорости установившейся деформации $\dot{\epsilon}_s$ от напряжения:

$$\dot{\epsilon}_s = A_1 \exp(B\sigma) \text{ при } \sigma/E \geq 10^{-4} \text{ и } T < 0,5 T_{ss},$$

$$\dot{\epsilon}_s = A_2 \sigma^n \text{ при } \sigma/E = (10^{-4} - 10^{-6}) \text{ и } T > 0,5 T_{ss},$$

где A_1 , A_2 , B и n – постоянные, не зависящие от σ ; T_{ss} – температура плавления материала образца; E – модуль упругости. Первое соотношение справедливо для многих материалов (металлы и сплавы, керамика, полимеры, ионные кристаллы), второе – для металлов (при $n = 4-5$) и для твердых растворов ($n = 3$). Со стадией *II* связано понятие *предела ползучести* – это напряжение, при котором с заданной скоростью начинается установившаяся ползучесть.

Зависимость $\dot{\epsilon}_s$ от температуры свидетельствует, что ползучесть является термически активируемым процессом, который происходит вследствие движения дислокаций. Разработаны дислокационные модели ползучести, основанные на представлениях о диффузионном перемещении дислокаций и их торможении другими дислокациями. В поликристаллических материалах различают диффузионную ползучесть, вызванную перемещением дислокаций в объеме зерна, и ползучесть, которая происходит вследствие диффузии дислокаций по границам зерен. Вблизи границ зерен дей-

ствует большее число систем скопления, чем в их объеме. Диффузионная ползучесть – основной механизм спекания частиц в технологических процессах порошковой металлургии.

Стадия III обычно составляет половину и более временного интервала ползучести с момента нагружения до разрушения образца. В это время в образце накапливается значительная часть деформации. На начальном этапе стадии III, когда $\dot{\epsilon}_{\text{ст}} = (1,1-1,2)\dot{\epsilon}_0$, деформация образца $\epsilon_{\text{ст}}^t = \dot{\epsilon}_0 t + Kt^{1/2}$. При более высоких скоростях деформации ползучести $\epsilon_{\text{ст}}^t = \epsilon_{\text{ст}}^0 + N \exp(Mt)$. Здесь K , N и M – постоянные, которые зависят от природы твердого тела и растут с увеличением T и σ . При переходе ко второму этапу стадии III материал образца необратимо повреждается. Стадия III заканчивается разрушением образца.

Математическая теория ползучести – раздел механики сплошных сред, в котором изучают течение твердых тел под действием постоянной нагрузки. В силу различия физических механизмов, обуславливающих деформирование твердых тел, единой теории ползучести не существует. Частные теории описывают течение конструкционных материалов – металлов, полимеров, композитов, грунтов. Основная задача теории ползучести – разработка уравнений, связывающих деформацию или скорость ползучести с параметрами напряженного состояния твердого тела.

Наибольшее распространение получили два подхода к построению теории ползучести. В первом из них основным соотношением служит уравнение состояния твердого тела:

$$\dot{\rho} = f(\sigma, T, p, q), \quad i = 1, \dots, n,$$

где ρ – деформация ползучести; σ – напряжение; T – температура; q – параметры состояния, для которых записывают систему кинетических уравнений вида

$$dq_i = A_i d\sigma + B_i dT + C_i dt + D_i dt,$$

где t – время; коэффициенты A , B , C , D могут быть функциями σ , T , p , q . Задавая виды функций f , A , B , C , D , получают так называемые математические теории ползучести. Условие $q = t$ соответствует теории течения, $i = 1$ – теории упрочнения. Вводя параметр поврежденности ω (обобщенная мера микротрещин), получаем $\dot{\rho} = f(\sigma, T, p, q, \omega)$ и $\dot{\omega} = \Phi(\sigma, T, p, \omega)$, которые позволяют описать процессы ползучести и длительного разрушения (для неповрежденного образца $\omega = 0$, при разрушении $\omega = 1$).

Во втором подходе $\rho = \Phi(\sigma, T)$, где Φ – функционал (перемещенная величина, заданная во множестве функций) по времени t . В частном случае (теория наследственности)

$$p = \int_0^T K(t, \tau, T) f(\sigma, T) d\tau$$

Здесь $K(t, \tau, T)$ – ядро последствия характеризует, насколько в момент времени t ощущается влияние (последствие) на деформацию образца нагрузки, приложенной в более ранний момент времени τ . Суммарное последствие учитывается интегрированием. Если K зависит только от разности $(t-\tau)$, то материал образца не стареет. Если f – линейная функция от σ , имеем линейную теорию наследственности. Когда K является экспоненциальной функцией от $(t-\tau)$, получаем модель вязкоупругой среды. В общем случае Φ может быть представлен в виде ряда интегралов во времени, что соответствует общей нелинейной теории вязкоупругости. Советский ученый в области механики Ю.Н. Работнов построил класс специальных операторов, близких по свойствам к ядрам последствия. Ядра Работнова позволяют решать многие задачи теории ползучести. С их помощью рассчитывают длительную прочность конструкций, эксплуатируемых в режиме стационарного нагружения, оптимизируют технологические режимы высокотемпературной обработки металлов и формирования композиционных материалов, оценивают кинетику деформирования грунтов, ледников и других природных сред.

8.4.4. Усталость

Усталость – процесс накопления повреждений в твердом теле под длительным действием циклически изменяющихся напряжений, которые по своей величине не превышают предела упругости σ_0 (см. рис. 8.3). Усталостное повреждение кристаллических тел вначале проявляется в локальном увеличении плотности дислокаций и вакансий, образовании линий скольжения и концентрации напряжений. На следующей стадии в твердом теле возникают трещины, скорость роста которых зависит от накопления повреждений, что обуславливает уменьшение прочности тела.

Выносливость – свойство твердых тел противостоять усталости. Усталостный процесс характеризуют зависимостью между накопленным в твердом теле повреждением и числом N циклов нагружения, график которой называют *кривой усталости* (рис. 8.9). *Цикл нагружения* – совокупность переменных значений напряжений или деформаций, происходящих за один период их изменения, повторяющийся в процессе длительного нагружения образца. Циклы различают по виду деформации, кинетической зависимости напряжения,



Рис. 8.9. Типичная кривая усталости твердого тела

величине наибольшего напряжения, частоте воздействия на образец и т.д. Цикл характеризуют коэффициентом асимметрии $R = \sigma_{\min}/\sigma_{\max}$, где σ_{\min} и σ_{\max} – наименьшее и наибольшее по алгебраической величине значения напряжения в цикле. Если $R = -1$, цикл называют симметричным, при прочих величинах R цикл асимметричен. Базой испытаний N_0 – продолжительность испытаний на усталость. Обычно при испытаниях конструктивных материалов на усталость $N_0 = 10^6 - 10^7$ циклов. Если образование трещин или полное разрушение образца происходит при $N_0 \leq 5 \cdot 10^5$, такую усталость называют малоцикловой. Малоцикловая усталость конструктивных материалов имеет большое значение для оценки надежности авиационного инструмента, шасси и фюзеляжей самолетов, сосудов высокого давления и др. *Предел выносливости* – наибольшая величина напряжения в цикле нагружения, которая не приводит к разрушению образца при числе циклов нагружения, меньшем базы испытаний. Напряжение σ_R на кривой усталости (рис. 8.9) – предел выносливости при базе испытаний N_0 . При симметричном цикле нагружения предел выносливости обозначают σ_{-1} .

На выносливость твердых тел влияют концентрация повреждений на поверхности образца, температура и физико-химическая активность среды.

Усталостные повреждения зарождаются в местах нарушения регулярности структуры металла, из которого изготовлен образец. Нерегулярности структуры распределены в материале случайным образом, поэтому характеристики усталости твердых тел подчиняются вероятностным законам мерности. Чаще всего уравнения усталости получают аппроксимацией экспериментальных кривых усталости. Для резки $\sigma_R = \sigma_0 N_0^{-1/\beta}$, где σ_0 – разрушающее напряжение при однократном нагружении, $\beta = 2 - 10$ – показатель выносливости. Кривая усталости, соответствующая этой формуле, линейна в координатах $\lg \sigma_R - \lg N$. Выносливость пластмасс описывают уравнением $N_0 = C\sigma^{D/\alpha}$, где C и D – константы. Для сталей отношение $(\sigma_{-1}/\sigma_0) = 0,5$, для медных сплавов $0,3 - 0,5$, для алюминиевых $0,25 - 0,4$. Некоторые металлы при $\sigma < \sigma_R$ не подвержены усталостному разрушению. Стекла и другие хрупкие материалы испытывают *статистическую усталость*, возникающую вследствие протекания в поверхностных слоях образцов химических реакций, которые инициированы механическим нагружением. При циклическом изменении температуры хрупкие материалы подвержены *термической усталости*, вызванной многократным расширением-усадкой образца.

Усталостное повреждение металлов при комнатной температуре не зависит от частоты циклов. Это позволяет проводить ускоренные испытания с высокой частотой нагружения (порядка 10^3 циклов/мин). Повышение температуры испытания обуславливает рост трещин преимущественно по

границам кристаллических зерен. В этом случае частота нагружения заметно влияет на выносливость металлических образцов. Значимость этого фактора оценивают следующим образом. Принцип аддитивности времени для жестких тел состоит в том, что выносливость определяется только суммарной продолжительностью нагружения и не зависит от его частоты ω . Количественной характеристикой отклонения от принципа аддитивности является величина $\lambda = \sigma \lg N / \sigma_0 \lg n$. Если выносливость твердого тела пропорциональна частоте, $\lambda = 1$, если не зависит от нее, то $\lambda = 0$. Частота нагружения определяет соотношение между длительностью цикла нагружения и временем релаксации напряжений в образце. Отклонение от принципа аддитивности означает, что релаксация напряжений не завершилась до начала следующего цикла нагружения. Неотрелаксировавшие напряжения активируют физико-химические процессы в веществе твердого тела, прежде всего термофлукуационный распад химических связей и химические реакции, энергии активации которых снижается в поле механических нагрузок. В машиностроении накоплен опыт, свидетельствующий, что изменение ω от 500 до 5000 циклов в минуту не оказывает заметного влияния на предел выносливости σ_B . Увеличение частоты до 60 000 цикл/мин приводит к снижению σ_B на 5–12%, что сопоставимо с величиной доверительного интервала при экспериментальном определении предела выносливости.

Циклическое нагружение обуславливает понижение температуры образца (саморазогрев) вследствие гистерезисных потерь энергии, сопровождающих многократное деформирование твердого тела. Удельная энтропия – отставание деформации упругого тела от напряжения по фазе, в связи с чем в каждый момент времени величина деформации тела является результатом его предыстории. В гипотетическом случае отсутствия саморазогрева, согласно принципу аддитивности, кривая усталости идеального твердого тела линейна. Усталость конструктивных материалов зависит от скорости саморазогрева, которая связана с σ и ω .

Предел выносливости снижается при наличии в образце концентраторов напряжений. Чувствительность к концентраторам напряжений при симметричном цикле нагружения оценивают коэффициентом концентрации напряжений $K_\sigma = \sigma_{-1} / \sigma_{-1,0}$, где σ_{-1} и $\sigma_{-1,0}$ – пределы выносливости образцов гладкого и с концентратором напряжений. Чем больше размер образца, тем больше в нем дефектов, что облегчает возникновение и развитие усталостных трещин (масштабный фактор). Присутствие в окружающей среде поверхностно-активных веществ и их адсорбция на образце снижают его выносливость. Самый простой способ ее восстановления – удаление поверхностного слоя, например, растворением. Облучение поверхностного слоя твердых тел ускоренными ионами металлов или инертных газов и соответствующий отжиг способствует «залечиванию» трещин и царапин.

8.5. Твердость

Твердость – характеристика механических свойств твердых тел, комплексно отражающая их прочность и пластичность. Зависит от структуры поверхностного слоя образца, а также от значений E и σ_s твердого тела, количественную связь с которыми устанавливает теория упругости. Твердость – мера сопротивления твердого тела местному пластическому деформированию, возникающему при введении в образец более твердого тела – индентора.

Наибольшее распространение в технике получили три группы методов оценки твердости: вдавливание индентора, динамические методы, царапание. В зависимости от способа введения и свойств индентора твердость оценивают по нескольким критериям (рис. 8.10).

Вдавливание индентора в образец с последующим измерением размеров отпечатка является основным технологическим приемом оценки твердости технических материалов. В зависимости от способа приложения нагрузки, конструкции индентора и методики определения чисел твердости различают методы Виккерса, Бринелля и Роквелла. Метод Виккерса состоит во вдавливании в образец острого правильной четырехгранной пирамиды. Твердость определяют с помощью специальных таблиц по величине диагонали отпечатка пирамиды в образце. Твердость по Бринеллю – отношение силы, вдавливающей в образец стандартный стальной шарик, к площади поверхности его сферического отпечатка. Твердость по Роквеллу определяют, используя инденторы в виде стального шарика или алмазного конуса. Их вдавливают в образец двумя последовательными нагружениями – предварительным и основным. Единица твердости по Роквеллу – безразмерная величина, соответствующая осевому перемещению индентора на 0,002 мм.



Рис. 8.10. Методы определения твердости технических материалов

Микротвердость, или твердость микрообразцов, определяют при очень малых нагрузках на специальных приборах – микротвердомерах. Поскольку в этих случаях отпечаток алмазной пирамиды имеет незначительную глубину, можно использовать тонкие образцы в виде фольги, пленки и покрытий. *Пластическая твердость* характеризуется сопротивлением вдавлению в образцы из мягких материалов сферического наконечника путем последовательного приложения различных нагрузок. Твердость клочуков и резины определяют по глубине погружения иглы с закругленным концом и характеризуют величиной деформации пружины, подпирющей иглу.

Динамические методы измерения твердости не приводят к возникновению следов индентора на поверхности образца. *Метод Шопа* предусматривает регистрацию отскокивания легкого ударника (бойка), падающего на поверхность образца с определенной высоты. Твердость, характеризующая сопротивление твердого тела упругой и упругоэластической деформации, в условных единицах пропорциональна высоте отскокивания. Метод измерения твердости с помощью *ультразвуковых колебаний* основан на зависимости частоты колебаний УЗ-сигнала, проходящего через измерительную систему, от твердости входящего в нее образца. Один из самых точных сравнительных методов оценки твердости состоит в регистрации времени затухания колебаний *алмазика*, который оцери прямой во образце.

Метод *царапания* (склерометрия) позволяет сравнить твердость исследуемого и эталонного образцов. Немецкий минеролог Ф. Моос (F. Mohs) предложил в 1811 г. *шкалу твердости*, где в качестве эталонов приняты 10 минералов, расположенных в порядке возрастания твердости в следующий ряд: 1 – тальк, 2 – гипс, 3 – кальций, 4 – флюорит, 5 – апатит, 6 – ортоклаз, 7 – кварц, 8 – топаз, 9 – корунд, 10 – алмаз. Более подробную 15-балльную шкалу твердости разработал в 1950 г. советский триболог М.М. Хрущов. Для осуществления царапания образцов в стационарных нормированных условиях созданы специальные приборы. С помощью одного из них определяют *микротвердость*, царапая микрообразец четырехгранным трехгранной алмазной пирамидой, передающей стандартную нагрузку. Значение микротвердости вычисляют как силу, приходящуюся на единицу условной площади контакта пирамиды с образцом. Твердость характеризуют также сопротивлением образцов образцовому изнашиванию, резанию и шлифованию.

Измерение твердости благодаря простоте и скорости осуществления методов широко применяют в технике для контроля качества материалов в составе промышленных изделий. В табл. 8.5 – 8.7 приведены показатели твердости некоторых материалов, используемых в технике.

Таблица 8.5. Твердость по Бринеллю (*HB*) чистых металлов

Металл	<i>H B</i> , МПа
Вольфрам	3500
Резак	2500
Титан	1200–1500
Кобальт	1250
Молибден	1250
Гафний	1200
Хром	1000
Никель	750
Ванадий	700
Никель	650–700
Цинковый	650
Бериллий	600–850
Титан	450–1200

Таблица 8.6. Показатели микротвердости и твердости по шкале Мооса сверхтвёрдых материалов, стекол и керамики

Материал	Микро- твердость, ГПа	Твердость по шкале Мооса, балл
Алмаз	100	10
Нитрид бора	75–85	9
Карбид бора	37–43	8–9
Карбид кремния	30–37	8–9
Кварцевое стекло	12	7
Стекла	6–10	7–8
Фторид	–	7
Силикатное стекло	4–10	5–7
Оксидная керамика	–	4–6

Таблица 8.7. Твердость по Бринеллю (*HB*) и Роквеллу (*HRC*) сталей и сплавов

Материал	<i>H B</i> , МПа	<i>HRC</i>
Твердые сплавы (металлокерамика)	–	88–93
Виспороужившие стали	2500–2800	62–68
Легированные инструментальные стали	2200–2600	50–62
Бронзы	1600–2300	–
Углеродистая сталь для холодной штамповки	1000–1200	55–70
Латуни	600–1500	–
Алюминиевые сплавы	600–950	–
Медные сплавы	400–600	–

8.6. Трибологические свойства

Трибологические свойства характеризуют механическую систему – узел трения, который состоит из пары сопряженных твердых тел, разделенных слоем смазочного вещества. Поэтому показатели трибологических свойств не являются константой только твердого тела. Тем не менее его трибологические параметры влияют на характеристики узла трения и имеют самостоятельное значение, будучи выделенными в процессе сравнительных испытаний. Для этого необходима следующая информация о механических функционирования взаимодействующих тел.

Контактирование твердых тел предполагает соприкосновение их поверхностей. Последние не являются абсолютно гладкими, а обладают некоторой шероховатостью. Шероховатость – совокупность микронеровностей поверхности, расположенных с относительно малыми (порядка нано- или микрометров) шагами. Так, на поверхности, образующейся при расщеплении слюды, имеются выступы высотой до 2 мкм, на кристалле кварца – 10 нм, на чисто обработанных стальных деталях машин – до 0,1 мкм, на грубо обработанных – 100–200 мкм. Микронеровности, характеризующие шероховатость, располагаются на возвышениях и впадинах поверхности, которые образуются при механической обработке деталей и называются *возвышениями*. Шероховатость поверхности деталей машин характеризуют параметром R_z – суммой средней высоты наибольших выступов и средней глубины наибольших впадин на выделенном участке поверхности.

Контактирование деталей трения начинается с касания самых высоких микровыступов на поверхностях трения. При нагрузке контакт они деформируются упруго или пластически. Деформирование обуславливает сближение деталей, и в контакт вступают менее высокие выступы. Дальнейший рост нагрузки обуславливает деформацию волн, на которых расположены шероховатости. Взаимное перемещение контактирующих поверхностей приводит к возникновению силы трения.

Трение характеризует приведенный на рис. 8.11 типичный график зависимости силы, необходимой для перемещения твердого тела по поверхности другого твердого тела (сила сжатия тел $N = \cos \alpha$), от длины пути их взаимного скольжения. Приложение к одному из тел касательной силы $F_t < F_s$ вызывает микросдвиг l , обусловленный деформацией поверхностных слоев твердых тел. Предварительное смещение Δl , после которого они переходят из состояния покоя к скольжению, вызывает сила F_{tr} , названная силой трения покоя. Предварительное смещение мало по величине ($\Delta l < 0,1$ мкм) и частично обратимо, т.е. при снижении F_t сдвигается и l . Сила трения скольжения $F_{tr} < F_{tr0}$.

Рис. 8.11. Зависимость силы трения от взаимного перемещения контактирующих твердых тел

Амонтон установил закон, согласно которому $F = fN$, где F – сила трения, f – коэффициент трения, N – нормальная нагрузка. Кулон уточнил закон Амонтона: $F = fN + A$, где A – часть силы трения, не зависящая от N . Коэффициентом трения является основным трибологическим параметром твердого тела, но не вещества, из которого оно состоит. Это вызвано тем, что условия трения и подготовки образцов (нагрузка, скорость, шерохова-

тость поверхности, температура, смазка) влияют на величину f не меньше, чем природа материала трения.

Зависимость коэффициента трения скольжения от нагрузки N проходит через минимум (рис. 8.12, а), который соответствует переходу при $N = N_0$ от упругих контактных напряжений в детали трения (область I, зона Кулона) к пластическим (II, зона Амонтона). Характерно, что наибольшие контактные напряжения возникают не на поверхности трения, а в глубине твердого тела на некотором (десятки мкм) удалении от нее. Шероховатость поверхности трения влияет на коэффициент трения, обусловленная возникновение двух противоположно действующих факторов. При малых значениях R_a (рис. 8.12, б) площадь касания поверхностей трения и адгезионная составляющая силы трения (*адгезия* – сцепление поверхностей разнородных тел) достаточно велики. Рост R_a приводит, с одной стороны, к снижению адгезии, а с другой – к увеличению работы деформирования микровыступов на поверхности трения. В результате зависимость $f(R_a)$ проходит через минимум, соответствующий шероховатости R_{a0} оптимальной для выбранных условий трения.

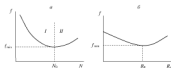


Рис. 8.12. Зависимость коэффициента трения f скольжения от нормальной нагрузки N (а) и от параметров шероховатости R_a поверхности трения (б)

В разное время были выдвинуты и в той или иной мере используются при расчетах трения различные теории трения: деформационные, молекулярные, энергетическая и молекулярно-механическая. Деформационные теории объясняют трение как результат деформирования микровыступов материала трения при внедрении в него микровыступов контртела. Молекулярные теории базируются на представлениях о молекулярном взаимодействии контактирующих конденсированных тел. Энергетическая теория рассматривает изнашивание как процесс превращения энергии трения в другие виды энергии. И.В. Крагельский видел в трении двойственную молекулярно-механическую природу: прилипание твердых тел на участках касания и механическое деформирование материала трения микронеровностями контртела.

Самый простой способ уменьшить трение. Сущность смазки состоит в том, чтобы заменить внешнее трение твердых тел внутренним



Рис. 8.13. Кривая Герси-Штрибека

На рис. 8.13 приведен график, который называют диаграммой трения, или кривой Герси-Штрибека (M.D. Gersey – американский, R. Stríbek – немецкий триболог). Это зависимость коэффициента трения от безразмерного параметра $n\nu/p$ (число Гюмбеля, L. Gümbel – немецкий физик и триболог), где η – коэффициент вязкости смазочной жидкости, v – скорость вращения вала, p – давление на опорную поверхность подшипника.

Наибольшее трение с коэффициентом трения f_{max} происходит в отсутствие смазки ($\eta = 0$, $n\nu/p = 0$). При недостатке смазочной жидкости, когда ее пленка имеет толщину $h < 0,1$ мкм, вязкость жидкости практически не влияет на трение. Такому режиму трения, названному *длинным*, соответствует зона I.

Наименьшее значение коэффициента трения f_{min} имеет место при толщине смазочного слоя $h = 0,1$ –10 мкм, который полностью разделяет поверхности трения. Повышенная нагрузочная способность узла трения в этих условиях определяется упругим деформированием микронеровностей на поверхностях трения и высокой вязкостью смазочной жидкости при повышенном давлении. Такой режим смазки называют *упругоэластодинамическим*. В этом режиме смазочная пленка частично покрывает поверхности трения, а зона II соответствует *кожуховидной или смешанной* смазке.

В зоне III поверхности трения полностью разделены смазочным слоем. При вращении вал выкачивает смазочную жидкость в зазор между ним и подшипником, раздвигая их (*эффект масляного клапана*). Коэффициент трения возрастает с ростом числа Гюмбеля из-за увеличения вязкости и скорости вращения вала или снижения давления. Такой режим трения называют *гидродинамическим*, а зону III – *зоной жидкостной смазки*.

В табл. 8.4 приведены значения коэффициента трения f , определенные российским и американским трибологами Н.М. Михным и С.Яншином (S. Janshín) по схеме «вращающийся шар – плоскость» (шарик из подшипниковой стали), при одинаковых условиях трения без смазки, $T = 20$ °С.

трением смазочного материала, тонкой слой которого расположен в зоне контакта. Это позволяет локализовать в смазочном слое все процессы, сопровождающие трение. Прежде всего смазочный слой разделяет поверхности трения, предотвращая деформирование микронеровностей и не давая им слиться. Смазка определяет механизм трения, который зависит от вязкости и толщины слоя смазочного материала.

Эффективность графита как твердого смазочного материала зависит от атмосферных факторов. Смазочный слой графита обеспечивает низкий коэффициент трения твердых тел во влажной атмосфере. Сильное изнашивание слоя графита, названное «распыливанием», происходит в вакууме и при высушивании путем нагревания. Следовательно, плоски влаги нейтрализуют сильные межмолекулярные связи между плоскостями скольжения в кристаллической решетке графита.

Таблица 8.4. Значения коэффициента вязкого трения твердых материалов

Материал	f	Политер	f	Керамика	f
Свинец	0,155	Полиэтиленин	0,380	Al_2O_3	0,48
Алюминий	0,124	Полипропилен	0,080	Si_3N_4	0,45
Медь	0,100	Полиамид	0,070	ZrO_2	0,43
Серебро	0,096	Фторопласт	0,020		
Никель	0,095	Древесина прессованная	0,090		
Мослибит	0,095				
Хром	0,095				

Изнашивание же представляет собой совокупность элементарных актов разрушения материала трения, локализуемых в малых объемах поверхностного слоя детали трения. Микрообъемы материала отделяются от поверхности трения и поступают в зазор между деталями трения в виде частиц износа. Сочетание механических, тепловых, химических и других воздействий разной интенсивности на поверхность трения определяет механизм изнашивания.

Износ неодинаков в разные периоды работы пары трения. На рис. 8.14 показаны типичные зависимости, характеризующие кинетику изнашивания твердых тел. Различают три стадии изнашивания.

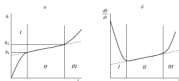


Рис. 8.14. Зависимости линейного износа V (а) и скорости изнашивания $\frac{dV}{dt}$ (б) от времени t работы пары трения

Первая стадия (*I*) характеризуется нестационарным режимом трения и износом, но постепенно убывающими скоростями изнашивания. Она составляет малую долю от всего времени работы узла трения. Это приработка – процесс «приспособления» поверхностей трения друг к другу, во время которого устанавливается их *равновесная шероховатость* ($R_{\text{б}}$ на рис. 8.12, б), оптимальная для данных режимов трения. Она может быть больше или меньше исходной шероховатости поверхностей трения. Износ h_1 и скорость изнашивания узла трения во время приработки велики.

Стадия *II* *стационарной работы* узла трения самая продолжительная. Для нее характерны стабильные условия трения, небольшое скорость изнашивания и износ $\Delta h = h_2 - h_1$, где h_2 – допустимое значение износа.

Стадия *III* соответствует периоду выхода пары трения из строя. Скорость изнашивания катастрофически возрастает, поверхность трения разрушается, режим трения снова становится нестационарным.

Существует много видов изнашивания, но их строгой классификации до сих пор нет. Основными видами изнашивания считают следующие.

Абразивное изнашивание является результатом режущего или царапающего действия твердых тел на поверхность трения. Существенным фактором является твердость материалов трения. Частицы износа чаще всего выглядят как тонкая стружка.

Адгезивное изнашивание возникает в результате переноса материала трения с одной поверхности трения на другую под действием атомно-молекулярных адгезионных связей. Самая жесткая форма адгезионного изнашивания – **заедание** или **схватывание**. Обычно на поверхность контртела переносится менее прочный материал трения.

Коррозионное изнашивание – результат трения, сопровождаемого химическим или электрохимическим взаимодействием материалов на поверхностях трения с окружающей средой. При окислительном изнашивании преобладает формирование на поверхностях трения оксидных пленок.

Усталостное изнашивание (**фрикционная усталость**) – процесс накопления усталостных повреждений поверхности трения, образования и развития в поверхностном слое трения и отделения частиц износа от материалов трения. Этот процесс имеет скрытый период, в течение которого в зоне контакта твердых тел накапливаются повреждения. Первые признаки усталостного повреждения деталей трения возникают в зоне действия максимальных касательных напряжений под поверхностью трения. Усталостное изнашивание протекает даже при смятке, благодаря которой число циклов нагружения, предшествующих повреждению поверхности трения, возрастает незначительно.

Фреттинг-изнашивание происходит в условиях, препятствующих выносу продуктов износа из зоны трения (**fretting** (от англ. *fret* – разъедать, подтачивать) – колебательное скольжение деталей пары трения с малой (1–100 мкм) амплитудой). Трение при амплитудах порядка 1 мкм со-

проводится интенсивным химическим взаимодействием материалов трения со средой. Такой вид фреттинга получил название фреттинг-коррозии. Если фрикционные повреждения при фреттинге вызваны преимущественно усталостью материала трения, используют термин «фреттинг-усталость». Обычно оба типа фреттинг-изнашивания протекают одновременно. Для их торможения применяют загущенные смазочные масла, пленка которых снимает вибрацию и ограничивает доступ кислорода к поверхности трения.

Эрозионное изнашивание совершается потоками газа, в том числе ионизованного, жидкости и/или твердых частиц. Повреждение поверхности трения – результат накопления микротрещин вследствие ударного действия потоков, усиленного образованием вихрей и расклинивающим действием жидкостей на стенки трещин. Скорость изнашивания зависит от угла атаки, скорости потока, количества и массы твердых частиц. Гидроабразивное изнашивание (эрозионная коррозия) происходит вследствие механического действия частиц и химического взаимодействия жидкости и материала трения. *Износ в электрическом газодоме* имеет место при работе узлов трения, между деталями которых течет ток (скользящие контакты электрических машин, трамваях, троллейбусов).

Кавитационное изнашивание возникает при контакте с твердым телом жидкости, движущейся с большой скоростью. При скорости выше критической движению сопровождается разрывом сплошности жидкости и образованием в местах разрыва камер – пузырьков пара или газа. Камеры размером порядка 0,1 мм спонтанно исчезают («схлопываются»), создавая микроскопические струи жидкости, время жизни которых – микросекунды. Эти струи и ударные волны, возникающие при «схлопывании», повреждают самые прочные материалы.

Перечень видов изнашивания не ограничивается перечисленным. Износ технических изделий обычно является результатом комбинации разных видов изнашивания, которые могут переходить из одного в другой. Актуальность изучения закономерностей изнашивания вызвана тем, что износ машин и механизмов стал одной из самых острых глобальных проблем современности. Удлинение срока службы машин даже в малой степени равносильно вводу значительных новых производственных мощностей. Снижение износа обуславливает повышение надежности техники, экономию материальных ресурсов и рабочей силы на ее ремонт, имеет большое социальное значение.

Подход физики конденсированного состояния к описанию механических свойств твердых тел имеет множество практических приложений, ведь прочность, износостойкость и надежность конструкции являются глав-

мыми критериями при создании технических изделий. Несмотря на продолжительную историю изучения механических свойств твердых тел, к настоящему времени решены далеко не все аспекты этой проблемы. Остаются актуальными задачи прогнозирования механических свойств композиционных материалов и наноматериалов. Проблемными являются также предсказание прочности композиций и сплавов изделий из них по данным о твердости и деформируемости компонентов, прогнозирования работоспособности твердых материалов в средах и т.д. Их решение связано с будущими достижениями физики конденсированного состояния.

Глава 9

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

Электрические свойства конденсированных тел являются предметом исследования таких разделов физики, как электростатика и электродинамика. Еще в глубокой древности было известно, что янтарь, потертым о шерсть, привлекает многие предметы. Английский врач Джильберт (*M. Gilbert*, конец XVI в.) назвал твердые тела, способные после натирания привлекать легкие предметы, магнетитовыми. Сейчас говорят, что такие тела приобретают электрические заряды. Один из основных законов электростатики, определяющий силу взаимодействия между двумя точечными зарядами, установлен в 1785 г. французский физик Ш. Кулон (*Ch. A. Coulomb*). В 1826 г. немецкий физик Г. Ом (*G. Ohm*) установил линейную связь между силой тока на участке электрической цепи и приложенным к этому участку напряжением. Количество теплоты, выделяющееся в проводнике при прохождении через него тока, было теоретически рассчитано в 1841 г. Дж. Джоулем (*J. Joule* – английский физик) и экспериментально подтверждено в 1842 г. Э.Х. Ленцем (русский физик и электротехник).

Основы электродинамики были заложены в XIX в. после открытия датским физиком Х. Эрстедом (*H. Oersted*, 1820 г.) магнитного действия электрических токов и английским физиком, основоположником учения об электромагнитном поле М. Фарадеем (*M. Faraday*, 1831 г.) явления электромагнитной индукции. В 1830-х годах Фарадей ввел представление об электрическом поле. Тремя десятилетиями позже (1864–1873 г.) английский физик Дж. Максвелл (*J. Maxwell*) сформулировал фундаментальные уравнения классической электродинамики, описывающие электромагнитные явления в средах (в том числе в вакууме) и развивающие идею Фарадея о том, что взаимодействия электрически заряженных конденсированных тел осуществляется посредством электромагнитного поля. Уравнения Максвелла стали общепринятыми после обнаружения в 1888 г. Г. Герцем (*H. Hertz*, немецкий физик) электромагнитных волн, существование которых было предсказано Фарадеем еще в 1832 г. Современная форма уравнений Максвелла дана в 1890 г. Г. Герцем и О. Хевисайдом (*O. Heaviside* – английский физик).

В начале XX в. в основном завершилось формирование принципов электродинамики. Были открыты электрон (леорат Нобелевской премии английский физик Дж. Дж. Томсон, *J.J. Thomson*, 1897 г.) и ядра атомной

(лауреат Нобелевской премии английский физик Э. Резерфорд, E. Rutherford, 1903–1911 гг.). На основе уравнений Максвелла и Плоткина развиты представления об электронном строении вещества. В ходе анализа электропроводности движущиеся сред были созданы специальные теории относительности (А. Эйнштейн, A. Einstein, 1905 г.). В дальнейшем фундаментальные исследования электропроводности переместились в квантовую релятивистскую область.

В 1911 г. голландский физик лауреат Нобелевской премии Х. Камерлинг-Оннес (H. Kamerling-Onnes), обнаружил явление сверхпроводимости при охлаждении ртутной проволоки ниже 4 К. Однако лишь в 1957 г. американские физики нобелевские лауреаты Дж. Бардин (J. Bardeen), Л. Купер (L. Cooper) и Дж. Шриффер (J. Schrieffer) разработали микроскопическую теорию сверхпроводимости, которая объяснила это явление на основе бозе-конденсации куперовских пар электронов, а также позволила в рамках простой модели (модель БКШ) описать многие свойства сверхпроводников.

Основными электрическими свойствами конденсированных сред являются электропроводность и поляризация. В зависимости от того, поляризация или электропроводность определяют электрические свойства среды, принято деление вещества на диэлектрики и проводники.

9.1. Электропроводность

Электропроводность (электрическая проводимость, проводимость) – способность вещества пропускать электрический ток под действием электрического поля, а также физическая величина, количественно характеризующая эту способность. Проводники всегда содержат свободные (или квазисвободные) носители заряда – электроны и/или ионы, направленное движение которых и есть электрический ток. Электропроводность большинства проводников и полупроводников обусловлена наличием в них свободных электронов (электронная проводимость). Ионная проводимость свойственна электролитам.

Движение носителей заряда происходит под действием электрического (в общем случае электромагнитного) поля, которое является одним из видов физических полей. Физические поля – особая форма материи, физическая система с бесконечно большим числом степеней свободы. Примеры физических полей – электромагнитные и гравитационные поля, поле ядерных сил, а также волновые (квантованные поля), соответствующие различным элементарным частицам.

Согласно концепции Фарадея и Максвелла взаимодействующие частицы создают в каждой точке окружающего пространства особое состояние – поле сил, действующих на другие частицы, помещаемые в какую-либо точку этого пространства. Согласно теории относительности, ско-

рость распространения любого взаимодействия не может превысить скорость света в вакууме.

Физические поля не только осуществляют взаимодействие между частицами. Могут существовать также *свободные физические поля* независимо от созданных их частиц (например, электромагнитные волны). Опыт показал, что энергия и импульс поля меняются дискретным образом, т.е. порциями каждого физического поля являются определенные частицы (например, электромагнитного поля – фотоны, гравитационного – гравитоны, пока экспериментально не обнаруженные). В квантовой механике доказывалось, что систему взаимодействующих частиц можно описать с помощью некоторого квантового поля. Таким образом, не только каждому физическому полю соответствуют определенные частицы, но, и наоборот, всем известным частицам соответствуют квантованные поля. Этот факт является одним из проявлений *корпускулярно-волнового дуализма* материи (см. 5.1.1).

Электрическое поле – векторное поле, определяющее силовое воздействие на заряженные частицы, не зависящее от их скоростей. Электрическое поле является одной из компонент единого электромагнитного поля. Векторной характеристикой электрического поля служат напряженность E – сила, действующая на находящийся (в данной системе отсчета) единичный электрический заряд. Иногда вместо напряженности электрического поля говорят просто «электрическое поле».

Электрический ток – направленное движение носителей электрических зарядов (электронов, ионов, дырок). Интегральной характеристикой электрического тока является сила тока I , определяемая как поток вектора *плотности тока* j через заданную площадку ΔS :

$$I = \int_{\Delta S} j dS.$$

Сила электрического тока зависит от приложенной к проводнику разности потенциалов U , которая определяет напряженность электрического поля E внутри проводника. Для изотропного проводника постоянного сечения $E = -UI$, где l – длина проводника. Плотность тока j зависит от значения E в данной точке и в изотропных проводниках совпадает с E по направлению. Эта зависимость выражается законом Ом:

$$j = \gamma E, \quad (9.1)$$

где γ – *электропроводность* (или удельная электропроводность), не зависящая от E . В системе СИ γ измеряется в Ом⁻¹·м⁻¹ или См/м (в литературе часто используют также Ом⁻¹/см⁻¹). Величина, обратная γ , называется *удельным электрическим сопротивлением*: $\rho = 1/\gamma$. В общем случае (например, в анизотропных кристаллах) зависимость j от E нелинейна и γ за-

висит от E . В этом случае вводят понятие дифференциальной электропроводности $\gamma = dj/dE$, где j является тензором второго ранга.

Под действием внешнего электрического поля E носители заряда в веществе движутся в направлении силовых линий поля. Отношение средней скорости носителей (так называемая дрейфовая скорость v_d) к напряженности E характеризует подвижность носителя $\mu = v_d/E$. Общая формула, выражающая связь электропроводности γ с физическими величинами, характеризующими носители заряда в веществе, в простейшем виде выглядит так:

$$\gamma = nq\mu, \quad (9.2)$$

где n – концентрация носителей в веществе; q – заряд носителей. Если в веществе присутствует одновременно i различных видов носителей, то

$$\gamma = \frac{j_{\text{св}}}{E} = \sum_i n_i q_i \mu_i, \quad (9.3)$$

где $j_{\text{св}}$ – плотность тока проводимости.

В зависимости от величин μ все вещества делят на проводники ($\mu > 10^8 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^2$), диэлектрики ($\mu < 10^8 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^2$) и полупроводники с промежуточными значениями μ . Это деление в значительной мере условно, поскольку электропроводность меняется в широких пределах при изменении состояния вещества (кристаллической структуры, наличия дефектов и внешних воздействий). Так, в сильных электрических полях диэлектрики становятся проводниками.

9.2. Поляризация

Поляризация – одно из фундаментальных свойств диэлектриков, заключающееся в нарушении статистически равновесного распределения в веществе заряженных частиц и появлении отличного от нуля результирующего электрического момента. Диэлектрик может поляризоваться под воздействием электрического поля или обладать спонтанной (самопроизвольной) поляризацией.

9.2.1. Основные понятия

Различают макроскопическую и микроскопическую характеристики поляризации. Микроскопической характеристикой является поляризуемость частицы (например, атома или молекулы), определяющая электрический момент, приобретаемый частицей в электрическом поле. К числу макроскопических параметров, характеризующих совокупность большого числа атомов, относят поляризованность диэлектрика и относительную диэлектрическую проницаемость.

Поляризованность P (поляризация, или вектор поляризации, или интенсивность поляризации) – это величина, количественно характеризующая явление поляризации, равная пределу отношения электрического дипольного момента некоторого объема вещества к этому объему, когда последний стремится к нулю. Поляризованность в подавляющем большинстве случаев (у так называемых линейных диэлектриков) прямо пропорциональна напряженности электрического поля в данной точке диэлектрика:

$$P = \epsilon_0 \chi E, \quad (9.4)$$

где $\epsilon_0 = 8,854 \text{ Фдм}$ – электрическая постоянная; χ – диэлектрическая восприимчивость (безразмерный параметр). Произведение $\epsilon_0 \chi$ (абсолютная диэлектрическая восприимчивость) характеризует способность диэлектрика поляризоваться, является скалярной величиной для изотропного вещества и тензорной для анизотропного. У нелинейных («активных») диэлектриков, для которых характерна доменная поляризация (например, у сегнетоэлектриков, см. 9.5.2), пропорциональности между векторами P и E нет.

Иногда вместо вектора P используют вектор электрической индукции D (электрическое смещение):

$$D = \epsilon_0 E + P. \quad (9.5)$$

Количественно способность вещества к поляризации оценивают его относительной диэлектрической проницаемостью ϵ (слово «относительная» в названии этого термина для краткости опускают), связывающей векторы электрического смещения и напряженности поля соотношением $D = \epsilon_0 \epsilon E$. Сопоставление этого выражения с (9.4) и (9.5) дает связь между диэлектрической проницаемостью и диэлектрической восприимчивостью: $\epsilon = 1 + \chi$. Величина χ для любого вещества, кроме вакуума, положительна. Для вакуума $\chi = 0$, следовательно, $\epsilon = 1$. Величины χ и ϵ – основные характеристики диэлектриков. В табл. 9.1 приведены значения ϵ некоторых веществ (при 20 °С или при температуре, указанной в скобках).

В переменных электрических полях поляризации диэлектрика не успевает следовать за полем и между колеблющимися векторами P и E появляется разность фаз δ . В этом случае диэлектрическую проницаемость представляют комплексной величиной $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$, где $i = \sqrt{-1}$, а ϵ' и ϵ'' зависят от частоты переменного электрического поля. Абсолютная величина $|\epsilon| = \sqrt{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2}$ определяет амплитуду колебаний вектора индукции D , а отношение ϵ''/ϵ' – диэлектрические потери. Диэлектрические потери характеризуют рассеивание (диссипацию) энергии, которая выделяется в диэлектрике в виде теплоты при приложении к нему переменного электрического поля. Мерой диэлектрических потерь служит $\text{tg} \delta = \epsilon''/\epsilon'$. Так же как и ϵ , $\text{tg} \delta$ является макроскопической характеристикой диэлектрика.

Таблица 9.1. Диэлектрическая проницаемость веществ

Жидкость	ϵ	Твердое тело	ϵ	Твердое тело	ϵ
Глицерин жидкий (-269 °С)	1,65	Парафин	1,9–2,2	Стеклокварц	4,8–5,5
Водород жидкий (-252,8 °С)	1,2	Полиэтилен	2,2–2,4	Шеллак	4,1
Алкоголь жидкий (-198,4 °С)	1,6	Древесина сухая	2,2–3,7	Фосфор	4,4–6,8
Ксилол жидкий (-192,4 °С)	1,5	Полистирол	2,4–2,6	Германий	4,5–8,0
Бензол	1,9–2,0	Жемит	2,7–3,5	Алмаз	5,7
Масло трансформаторное	2,25	Витер	2,8	Слюда	5,7–7,2
Эфир	4,3	Лаксан	3,0–3,5	Текстолит	6,8–8,0
Спирт этиловый	25	Резина	3,0–6,0	Слюда	6,0–10,0
Глицерин	43	Поливинилхлорид	3,2–4,0	Лед (-10 °С)	70
Вода	81	Оргестекло	3,5–3,9	Древесина сырая	86–170
		Капрон	3,6–5,0	Титанит бария	1200

Микроскопическая характеристика поляризации – поляризуемость – связывает электрический момент частицы μ , индуцированный действующим на нее электрическим полем, и напряженность этого поля:

$$\mu = \alpha E', \quad (9.6)$$

где α – поляризуемость, $\Phi \cdot \text{м}^2$; E' – напряженность внутреннего поля в образце, которая, вообще говоря, не равна напряженности E внешнего поля, зависящей от приложенного напряжения, толщины диэлектрического образца и формы поля.

9.2.2. Механизмы поляризации

Совокупность частиц диэлектрика, способных смещаться или ориентироваться под действием внешнего электрического поля, можно разделить на два вида: упруго (слабо) связанные и слабо связанные. Смещению упруго связанной частицы из положения равновесия, около которых она совершает тепловые колебания, препятствует квазиупругая сила. Последняя возникает под действием внешнего электрического поля, обуславливающего смещение электронной оболочки и ядра в атомах, атомов в молекулах, заряженных ионов в кристаллах, дипольных молекул в молекулярных кристаллах.

Слабо связанные частицы имеют несколько положений равновесия, в каждом из которых они могут находиться с определенной вероятностью. Частота перехода частицы из одного положения в другое определяется высотой потенциального барьера между равновесными состояниями и температурой диэлектрика. При наложении внешнего электрического поля изменяется энергия частиц и вероятность их пребывания в равновесных состояниях. В результате появляется асимметрия в распределении заряженных частиц, т.е. диэлектрик поляризуется. Основную роль в этом про-

песе играет тепловое движение структурных единиц вещества, которое, с одной стороны, способствует перемещению (ориентации) заряженных частиц, с другой – препятствует их полному разделению или локальной ориентации.

В соответствии с этими представлениями поляризацию разделяют на два типа – упругую и релаксационную (в зависимости от того, на какое расстояние смещаются частицы) и на несколько видов (в зависимости от того, какие частицы смещаются) (см. табл. 9.2).

Упругая (деформационная) поляризация характерна для неполярных диэлектриков и вызвана сдвигом носителей заряда относительно друг друга в направлении поля. Наиболее распространенный вид упругой поляризации – **электронная поляризация**, возникающая вследствие упругого смещения и деформации электронных оболочек относительно ядер в атомах диэлектрика (рис. 9.1, а). Электронную поляризацию можно назвать универсальной, поскольку она наблюдается у всех без исключения диэлектриков независимо от их состава, строения, агрегатного состояния и от возможности появления в диэлектрике других видов поляризации.

Особенностью электронной поляризации является чрезвычайно короткое время ее установления (10^{-19} – 10^{-18} с). Поэтому диэлектрическая проницаемость диэлектрика, обладающих только электронной поляризацией, при переменном напряжении практически не зависит от частоты внешнего поля. При электронной поляризации в диэлектрике не происходит необратимого поглощения энергии.

Диэлектрическая проницаемость неполярных диэлектриков с одним только электронным видом поляризации

$$\epsilon = n^2, \quad (9.7)$$

где n – показатель преломления диэлектрика. То, что уравнение (9.7) действительно соблюдается для диэлектриков, которые практически можно считать неполярными, видно из табл. 9.3, в которой приведены параметры некоторых неполярных диэлектриков, находящихся в разных агрегатных состояниях (при нормальных давлении и температуре).



Рис. 9.1. Электронная (а) и ионная (б) упругая поляризация диэлектриков

Таблица 9.1. Механизмы поляризации диэлектриков

Тип поляризации	Определенный процесс	Виды поляризации		Время релаксации, с	Вид диэлектрика
		схема механизма	результат воздействия внешнего электрического поля		
Упорядоченная (Сферическая)	Сильно связанные частицы диэлектрика; малая подвижность связанных неравных частей	<p>Дипольная</p> 	Связанные электрические заряды	$10^{-10} - 10^{-12}$ с	Все виды диэлектриков, особенно полимерные
		<p>Ионная (атомная)</p> 	Сдвигается ионная (атомная) относительно равновесной равновесия	$10^{-13} - 10^{-17}$ с	
Резонансная (Гольдмана)	Слабо связанные частицы диэлектрика; подвижные связанные ионы	<p>Дипольная (сферическая)</p> 	Направленные кристаллы полярных молекул (диэлектрик)	От долей секунды до сотен часов	Полярные диэлектрики, содержащие кристаллические фазы, образующие кристаллические фазы, полимер-кристаллы
		<p>Ионная (дипольная)</p> 	Ориентация квазидиэлектрических, образующих слабо связанными ионами (связанными), и они взаимодействуют с ионами окружающей равновесия в другом	По формуле (9.9)	
		<p>Механическая</p> 	Смещение носителей зарядов на микроуровне (образование абсорбируемых ионов)	Минуты в киловольтных полях	

Таблица 9.2. Значения n^2 и ϵ для неполярных диэлектриков

Диэлектрик	Агрегатное состояние	n^2	ϵ
Водород H_2	Газообразное	1,00028	1,00027
Кислород O_2		1,00054	1,00055
Азот N_2		1,00060	1,00060
Этанол C_2H_5		1,00139	1,00150
Бензол C_6H_6	Жидкое	2,25	2,28
Толуол C_6H_5		2,35	2,39
Масло трансформаторное		2,25	2,25
Парафин		2,30	2,2
Полиэтилен	Твердое	2,40	2,6
Сера		3,69	3,8
Алмаз		5,76	5,7

Другим видом упругой поляризации является ионная поляризация, обусловленная упругим смещением в электрическом поле разноименно заряженных ионов относительно положения равновесия. Время установления ионной поляризации больше, чем электронной, и составляет $10^{-13} - 10^{-11}$ с. Ионная поляризация характерна для ионных кристаллов, например для каменной соли (рис. 9.1, б). При сильно выраженной ионной поляризации в диэлектрике не соблюдается закономерность (9.7), присущая электронной поляризации. В этом случае $\epsilon > n^2$, например, у хлористого натрия $\epsilon = 6,0$, а $n^2 = 2,37$. Ионная поляризация диэлектриков обуславливает зависимость диэлектрической проницаемости от температуры. В большинстве случаев при интенсивной ионной поляризации диэлектриков имеют положительный температурный коэффициент $T\epsilon = d\epsilon/dT$. Это объясняется тем, что при повышении температуры ослабляется связь между ионами и облегчается смещение ионов в электрическом поле. В результате диэлектрическая проницаемость ионных кристаллов увеличивается с ростом температуры.

В целом процессы электронной и ионной упругой поляризации сходны, поскольку имеют деформационную природу. Оба процесса характеризуются уже отмеченной высокой скоростью установления поляризации и тем, что упругая поляризация не обуславливает необратимое рассеяние энергии на низких частотах, т.е. не вызывает диэлектрических потерь.

Релаксационная (тепловая) поляризация объединяет несколько видов поляризации, связанных с неупругими перемещениями зарядов в диэлектриках (см. табл. 9.2). Если слабо связанными частицами являются дипольные молекулы вещества, способные ориентироваться под действием внешнего электрического поля, то в диэлектрике возникает дипольная (ориентационная) поляризация. Перемещение в диэлектрике слабо связанных ионов (электронов) вызывает новую (электронную) тепло-

ую полярization, которая не идентична пошой или электронной упругой полярization.

Дипольная полярization возникает из-за преимущественной ориентации электрических моментов диполей в направлении внешнего поля, что характерно для большого класса дипольных (полярных) диэлектриков, молекулы которых и без внешнего поля обладают дипольным моментом. Ориентация диполей сопровождается преодолением сил взаимодействия между молекулами, на что расходуется энергия и время. Время τ установления дипольной полярization (время релаксации) зависит от размеров молекул, вязкости вещества, электрического взаимодействия частиц и может составлять от долей секунды до сотен часов.

В отличие от полярных молекул квазидиполи, образуемые слабо связанными ионами или электронами, меняют свою ориентацию в результате перескоков ионов (электронов) из одного равновесного положения в другое. Время между перескоками и есть время релаксации частиц диэлектрика. В электрическом поле на каждую заряженную частицу диэлектрика, хаотически меняющую свое положение, будет действовать дополнительная сила, «перепрыскивающая» частицы в определенном направлении. В результате диэлектрик поляризуется.

Релаксационная полярization диэлектрика, содержащего релаксирующие частицы любого вида (диполи, ионы, электроны), происходит во времени по экспоненциальному закону:

$$P(t) = P_0(1 - e^{-t/\tau}), \quad (9.7)$$

где P_0 – стационарное (установившееся) значение полярization; τ – время релаксации. После удаления из поля поляризованность диэлектрика уменьшается по закону

$$P(t) = P_0 e^{-t/\tau}. \quad (9.8)$$

Время релаксации τ этого процесса равно промежутку времени, в течение которого полярization уменьшается в e раз, т.е. $P(t) = P_0/e = P_0/3$.

Энергетическая модель релаксационной полярization слабо связанного иона дает следующую формулу для времени релаксации:

$$\tau = \frac{1}{2\nu_0} \exp\left(\frac{U_0}{kT}\right), \quad (9.9)$$

где ν_0 – частота собственных (тепловых) колебаний иона в положении равновесия; U_0 – высота потенциального барьера между положениями равновесия. Таким образом, чем выше потенциальный барьер и ниже температура диэлектрика, тем больше время релаксации.

В отличие от большинства низкомолекулярных соединений, где возможен только один процесс электрической релаксации, полимерные характеризуются как минимум двумя областями максимумов диэлектрических потерь. Связано это с тем, что в полимерах в тепловом движении самостоятельно участвуют две структурные единицы: цепная молекула и звено – отдельная характерная группа атомов, входящая в состав цепи (см. 4.2). Низкотемпературный процесс электрической релаксации (дипольно-групповой, или β -процесс) связан с движением групп малого размера и характеризуется энергией активации 42–84 кДж/моль. Высокотемпературная область релаксации (дипольно-сегментальной, или α -процесс) соответствует специфической форме подвижности структурных единиц, присущей только высокомолекулярным веществам, а именно взаимнообусловленному движению сегментов цепи без нарушения их внутренней конформации. Энергия активации дипольно-сегментального процесса релаксации лежит в пределах 126–420 кДж/моль.

В некоторых неорганических диэлектриках, в частности в керамических материалах и стеклах, наблюдается миграционная поляризация, обусловленная перераспределением свободных зарядов в объеме диэлектрика под действием внешнего поля. Слабо связанные ионы, перемещаясь в диэлектрике под действием поля, не доходят до электродов и закрепляются на некотором расстоянии от исходного центра теплового колебания. Возникающий в процессе поляризации ток (так называемый абсорбционный ток) спадает со временем, поскольку образующийся в диэлектрике обменный заряд создает поляризационное электрическое поле, направленное противоположно приложенному. Время установления миграционной поляризации может быть значительно больше, чем при поляризации ионного смещения, и неодинаково для разных диэлектриков.

При воздействии электрического поля на сегнетоэлектрики наблюдается доменная поляризация. Сегнетоэлектрики характеризуются наличием однородно поляризованных областей – доменов, дипольные моменты которых в отсутствие электрического поля имеют неоднородную направленность (см. 9.5.2). Сами домены обладают спонтанной поляризацией, возникающей самопроизвольно, без внешних воздействий. При наложении поля происходит преимущественная ориентация доменов в одном направлении, что приводит к поляризации сегнетоэлектрика.

Все сегнетоэлектрики обладают пьезоэлектрическими свойствами. Пьезоэффект обусловлен возникновением электрической поляризации в некоторых кристаллах при их деформировании (так называемая пьезоэлектрическая поляризация). Пьезоэлектрическими свойствами обладают некоторые природные кристаллические минералы (кварц, турмалин) и керамики (см. 9.5.2).

При длительном действии постоянного электрического поля все виды поляризации, присущие данному диэлектрику, успевают установиться. То-

гда вклад в диэлектрическую проницаемость сносят как «быстрые», так и «медленные» механизмы поляризации. В переменном электрическом поле с увеличением частоты ν начинают запаздывать сначала самые медленные, а затем другие виды поляризации. Это приводит к зависимости диэлектрической проницаемости от частоты поля (так называемая дисперсия ϵ).

Общий вид зависимости $\epsilon(\nu)$ показан на рис. 9.2. В области низких частот ($\nu < \nu_1$) вклад в ϵ вносят все виды поляризации. В диапазоне радиочастот ($\nu_1 - \nu_2$) перестают вносить вклад в ϵ тепловые механизмы поляризации (электронная, ионная и дипольная). При частотах, соответствующих инфракрасной области спектра ($\nu_2 - \nu_3$), происходит запаздывание новой упругой поляризации. В области оптических частот ($\nu_3 - \nu_4$) диэлектрическая проницаемость обусловлена только электронной упругой поляризацией. При столь высоких частотах из-за инерционности никакие другие виды поляризации не успевают установиться. В полях с частотами выше ν_4 поляризация уже невозможна и $\epsilon = 1$.

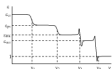


Рис. 9.2. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ диэлектрика от частоты приложенного поля: ϵ_0 – в постоянном поле, ϵ_1 – в диапазоне радиочастот, ϵ_2 – в инфракрасной области, ϵ_3 – в области оптических частот; $\nu_1 = 10^7$ Гц, $\nu_2 = 10^8$ Гц, $\nu_3 = 10^{12}$ Гц, $\nu_4 = 10^{17}$ Гц

В области высоких частот диэлектрики обладают особым видом поляризации – резонансной поляризацией. Ей соответствуют диэлектрические потери, связанные с резонансом между частотой действующего на диэлектрик внешнего электрического поля и частотой собственных колебаний электронов или ионов.

9.3. Проводники

Проводники – вещества, хорошо проводящие электрический ток, т.е. обладающие высокой электропроводностью. К проводникам относят металлы, электролиты и плазму. В металлах носителями заряда являются квазисвободные электроны проводимости, в электролитах – положительные и отрицательные ионы, в плазме – свободные электроны и ионы. Металлы и углерод (в проводящей модификации) иногда называют проводниками 1-го рода, электролиты – проводниками 2-го рода.

9.3.1. Металлы

Металлы представляют собой конденсированные тела, построенные из атомов, которые легко отдают электроны в процессе химических реакций. Характерные признаки металлов – высокие теплопроводность и электропроводность, которая повышается с понижением температуры. Одно из основных свойств металлов как проводников – линейная зависимость между плотностью тока и напряженностью приложенного электрического поля (закон Ома).

Удельная электропроводность металлов при комнатной температуре – 10^7 – 10^8 Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$. В табл. 9.4 приведены значения электропроводности у ряда металлов. Как видно из таблицы, электропроводность металлов сильно зависит от температуры. Температурная зависимость удельного сопротивления ρ металлов (где $\rho = 1/\gamma$) показана на рис. 9.3. В области высоких температур зависимость $\rho(T)$ линейная, а вблизи абсолютного нуля ρ не зависит от T .

Таблица 9.4. Электропроводность некоторых металлов при разных температурах

Металл	γ , Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$	
	$T = 77$ К	$T = 273$ К
Li	$9,61 \cdot 10^7$	$1,47 \cdot 10^7$
Na	$1,25 \cdot 10^8$	$2,38 \cdot 10^7$
K	$7,25 \cdot 10^7$	$1,64 \cdot 10^7$
Rb	$4,55 \cdot 10^7$	$9,16 \cdot 10^6$
Cs	$2,22 \cdot 10^7$	$5,33 \cdot 10^6$
Cu	$5,80 \cdot 10^8$	$6,43 \cdot 10^7$
Ag	$3,33 \cdot 10^8$	$6,62 \cdot 10^7$
Au	$2,80 \cdot 10^8$	$4,99 \cdot 10^7$
Ni	$3,33 \cdot 10^7$	$6,58 \cdot 10^6$
Fe	$1,52 \cdot 10^8$	$1,12 \cdot 10^7$
Zn	$9,89 \cdot 10^7$	$1,83 \cdot 10^7$
Cd	$6,25 \cdot 10^7$	$1,47 \cdot 10^7$
Al	$3,33 \cdot 10^8$	$4,08 \cdot 10^7$
Pb	$2,12 \cdot 10^7$	$5,26 \cdot 10^6$



Рис. 9.3. Температурная зависимость удельного сопротивления металла

Носителями заряда в металлах являются электроны проводимости, обладающие высокой подвижностью. Согласно квантово-механическим представлениям, в идеальном кристалле электроны проводимости при отсутствии тепловых колебаний не встречают сопротивления на своем пути. Существование у металлов электрического сопротивления – результат нарушения периодичности кристаллической решетки. Эти нарушения связаны как с тепловым движением атомов, так и с наличием дефектов в кри-

сталлах – примесных атомов, вакансий, дислокаций и др. (см. 3.1.7). На колебаниях атомов и на дефектах происходит рассеяние электронов. Механизмом рассеяния служит пробаг или длина l свободного пробега электронов – среднее расстояние между двумя последовательными столкновениями электронов с дефектами.

Удельная электропроводность металлов γ связана с l соотношением

$$\gamma = \frac{ne^2}{\rho_T} = \frac{ne^2}{m v_F l}, \quad (9.10)$$

где n – концентрация электронов проводимости ($\sim 10^{22}$ – 10^{23} см $^{-3}$); e и m – заряд и масса электрона; ρ_T и v_F – нулевой и скорость фермиевских электронов (см. 5.3). Для одновалентного металла $v_F \sim 10^8$ см/с. Это значит, что длина свободного пробега при комнатной температуре может достигать $l \sim 10^{-4}$ см, т.е. составлять сотни межатомных расстояний.

Зависимость γ (или удельного сопротивления ρ) от температуры обусловлена зависимостью l от T . С понижением T пробег l растет, достигая в сверхчистых (специально очищенных) образцах значений 0,1–1 см. Соответственно возрастает проводимость.

Согласно эмпирическому правилу *Маттиассона* (норвежский физик L. Matthiessen, 1864 г.), общее сопротивление кристаллического металлического образца $\rho(T)$ есть сумма сопротивления $\rho_d(T)$, обусловленного рассеянием электронов проводимости на тепловых колебаниях решетки (фононах), и сопротивления ρ_0 , обусловленного рассеянием электронов на дефектах решетки:

$$\rho(T) = \rho_d(T) + \rho_0 \quad (9.11)$$

Величина ρ_d обращается в нуль при $T = 0$ К, а ρ_0 определяет так называемое *остаточное сопротивление* металла при $T = 0$ К (рис. 9.3).

Температура Дебая разделяет область высоких температур, в которых колебания кристаллической решетки можно описывать классической теорией, и область низких температур, где становятся существенными квантово-механические эффекты. При температурах, значительно превышающих температуру Дебая θ_D , сопротивление ρ зависит главным образом от колебаний атомов и возрастает с температурой линейно:

$$\rho = \rho_0(1 + \alpha T), \quad (9.12)$$

где α – температурный коэффициент сопротивления, типичное значение которого для металлов при $T = 0$ °С составляет $4 \cdot 10^{-3}$ К $^{-1}$.

При низких температурах ($T \ll \theta_D$) значения ρ соответствуют приближенной формуле

$$\rho = \rho_0 + AT^2 + BT^5, \quad (9.13)$$

где A и B – величины, не зависящие от T . Слагаемое BT^5 связано с электрон-фононным рассеянием, поэтому при снижении температуры оно быстро стремится к нулю. Это позволяет в ряде случаев выделить в зависимости $\rho(T)$ вклад электрон-электронного рассеяния, который пропорционален T^2 . На рис. 9.4 точки соответствуют измеренным значениям ρ за вычетом остаточного сопротивления $\rho_0 = 8,8 \cdot 10^{-10}$ Ом·см. Сплошная линия – график зависимости $AT^2 + BT^5$, характеризующей суммарный вклад электрон-электронного (AT^2) и электрон-фононного (BT^5) рассеяния.



Рис. 9.4. Температурная зависимость удельного сопротивления меди в области температур, близких к абсолютному нулю

У большинства металлов при $T \rightarrow 0$ К наблюдается полное исчезновение электрического сопротивления – переход в сверхпроводящее состояние (см. 9.7).

Многие из упомянутых выше свойств металлов (высокая электропроводность, соответствие закону Ома и ряд других) объяснила классическая теория металлов, или теория свободных электронов Друде (Р. Друде – немецкий физик, 1900 г.). Согласно этой теории, металл состоит из свободных электронов (электронный газ) и тяжелых положительных ионов, которые считают неподвижными. В отсутствие внешнего поля электроны движутся хаотично с постоянной скоростью. Это движение прерывается их столкновениями с ионами и между собой, но в промежутках между столкновениями взаимодействие электронов с ионами и между собой не учитывается. Во внешнем поле движение электронов подчиняется классическим (ньютоновским) уравнениям, в которых действие столкновений представляют как некоторую силу трения, пропорциональную скорости направленного движения электрона v . Ее определяют из уравнения

$$m \frac{dv}{dt} + \frac{m}{\tau} v = eE, \quad (9.14)$$

где e и m – заряд и масса электрона; E – напряженность электрического поля; t – время свободного пробега электрона. Решение этого уравнения с начальным условием $v(0) = 0$ позволяет найти плотность тока

$$j(t) = env(t),$$

зависящую от внешнего поля (n – концентрация свободных электронов).

Теория Друде качественно объясняет ряд количественных явлений – статическую и высокочастотную проводимость металлов, закон Ома, эффект Холла (см. 9.6.1). В частности, из теории Друде следует закон Ома (9.1), где проводимость γ связана со временем пробега электрона t соотношением

$$\gamma = \frac{ne^2 t}{m}. \quad (9.15)$$

Из этой формулы можно определить t по измеренным значениям γ . При комнатной температуре $t \sim 10^{-14}$ – 10^{-15} с.

Высокочастотную проводимость металлов можно вычислить по формуле Друде:

$$\gamma(\omega) = \gamma_0 \frac{1 + i\omega t}{1 + \omega^2 t^2}, \quad (9.16)$$

где ω – частота электрического поля $E = E_0 \exp(i\omega t)$; γ_0 – статическая проводимость, определяемая по формуле (9.15). Согласно теории Друде, в результате рассеяния свободных электронов (главным образом на ионах) возникает трение электронов, которое характеризуется коэффициентом m/t при скорости v в формуле (9.14).

Однако теория металлов Друде не могла объяснить ряд экспериментальных фактов: 1) длина свободного пробега l электронов превосходит в сотни раз расстояние между ионами; 2) знак постоянной Холла может быть как отрицательным, так и положительным (см. 9.6.1); 3) зависимость сопротивления многих металлов от внешнего магнитного поля (см. 9.6.2) и др.

Упомянутые факты удалось объяснить на основе квантовой механики, в частности зонной теории твердых тел. В зонной теории отказываются от приближения свободных электронов и учитывают их взаимодействие с периодическим полем кристаллической решетки. Электрон считают «блоховским», а функция Блоха для электронов представляет собой бегущую волну, модулированную с периодом решетки (см. 5.1.2). Это означает, что волна Блоха распространяется по идеальному кристаллу без затухания, а электроны, находящиеся в зоне проводимости, обладают бесконечной длиной свободного пробега. Нарушения идеальной периодичности в кри-

стале приводит к тому, что функция Блоха не удовлетворяет уравнению Шрёдингера и электрон испытывает рассеяние, т.е. изменяет направление движения. Длина свободного пробега становится конечной, что обуславливает конечное значение проводимости или удельного сопротивления металла. Нарушения периодичности решетки могут быть вызваны примесями, дефектами кристалла, а также тепловыми колебаниями атомов (фононами).

Несмотря на недостатки теории металлов Друде, ее применяют для описания высокочастотных и магнитооптических свойств металлов и полупроводников. Это связано с тем, что формула Друде (9.16) может быть выведена и на основании квантовых представлений о движении электронов в кристаллах. В этом случае ряд величин, входящих в выражения (9.15) и (9.16), приобретает смысл, отличающийся от того, который им придает Друде: масса m заменяется эффективной массой электрона m^* (см. 5.4.3), а время свободного пробега τ определяется столкновениями не с периодически расположенными ионами кристаллической решетки, а с нерегулярностями, присущими каждому кристаллу (дефекты решетки, фононы и др.).

9.3.2. Электролиты

Электролиты – жидкие или твердые вещества, обладающие ионной проводимостью (проводники 2-го рода). Некоторые электролиты проявляют смешанную электропроводность – электронно-ионную (например, растворы щелочных металлов в жидком аммиаке).

К жидким электролитам относят расплавы солей (ионные жидкости), водные и неводные растворы солей, оснований и кислот (см. также 2.3.1). Твердые электролиты – это ионные кристаллы с дефектами кристаллической структуры и ионные сверхпроводники.

К ионным проводникам, которыми являются электролиты, применим закон Ома (9.1). Удельная электропроводность электролитов значительно ниже, чем электронных проводников и составляет обычно от 10^{-2} до $10^2 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ (табл. 9.5).

Таблица 9.5. Удельная электропроводность некоторых электролитов при $T = 20^\circ\text{C}$ (для ионной температуры, указанной в скобках)

Водный раствор (10%-ная концентрация)	$\sigma_{\text{ион}} \cdot 10^{-4}$	Расплавленная соль	$\sigma_{\text{ион}} \cdot 10^{-4}$
Гидроксид натрия NaOH	51,2	Гидроксид калия KOH ($T = 450^\circ\text{C}$)	278
Медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	3,37	Гидроксид натрия NaOH ($T = 320^\circ\text{C}$)	208
Серная кислота H_2SO_4	40,0	Хлорид натрия NaCl ($T = 900^\circ\text{C}$)	185
Соляная кислота HCl	62,5	Соля $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($T = 900^\circ\text{C}$)	220
Хлорид натрия NaCl	12,0		

Водные растворы электролитов хорошо изучены и широко применяются в технике. Свойства растворов электролитов определяются степенью электролитической диссоциации α , т.е. степенью распада молекул электролита на положительно и отрицательно заряженные ионы. Электролитическая диссоциация – полный или частичный распад молекул растворенного вещества на катионы и анионы. По степени диссоциации электролиты условно делят на сильные ($\alpha \approx 1$) и слабые ($\alpha \ll 1$). Один и тот же электролит в разных растворителях может образовывать растворы с разной α .

В растворах электролитов для характеристики проводимости наряду с удельной электропроводностью γ используют также параметром молярной (или эквивалентной) электропроводности:

$$\Lambda = \gamma/c,$$

где c – молярная концентрация раствора, г-моль/д. В разбавленных растворах сильных электролитов γ пропорциональна c , т.е. величина Λ практически постоянна. В более концентрированных растворах сильных электролитов Λ падает из-за усиления межионных взаимодействий. В растворах слабых электролитов Λ снижается с ростом c даже в разбавленных растворах из-за уменьшения степени диссоциации электролита.

В электрических полях большой напряженности (свыше 10^7 – 10^8 В/см) и в полях высокой частоты Λ резко возрастает, так как межионные взаимодействия значительно ослабляются вследствие увеличения скорости ионов.

Выделение в свободном виде веществ, входящих в состав электролита, происходит при электролизе. Электролиз – это совокупность электрохимических процессов, происходящих на электродах, погруженных в электролит, при прохождении по нему электрического тока. Поскольку проводимость электролитов ионная, зарождение тока в них связано с переносом вещества. На аноде происходит электрохимическое окисление – отрицательно заряженные ионы становятся нейтральными атомами и выделяются из раствора, а на катоде – восстановительная реакция: положительные ионы получают недостающие электроны. Согласно закону Фарадея (1833 г.), масса выделившегося на аноде вещества пропорциональна силе тока и времени его прохождения через электролит. Электролиз широко применяют в технике для получения чистых веществ, а также для создания тонких покрытий на поверхностях деталей (никелирование, хромирование и т.д.).

Неводные электролиты – растворы электролитов, в которых растворителем являются однокомпонентные жидкости, включая воду, или жидкие смеси, как безводные, так и водосодержащие. В отличие от водных растворов большинство неводных электролитов являются слабы-

ми электролитами. Их электропроводность обычно на 1–2 порядка ниже электропроводности водных растворов. Хорошей электропроводностью, как правило, обладают неводные электролиты на основе полярных молекулярных жидкостей с высокой диэлектрической проницаемостью, малой вязкостью и хорошей сольватирующей способностью. Сольватация – взаимодействие растворенных частиц с молекулами растворителя. В результате сольватации образуются сольваты – молекулярные группы постоянного или переменного состава. Индивидуальные вещества могут быть выделены из раствора в виде твердой фазы, содержащей растворитель (так называемые кристаллосольваты).

Неводные электролиты применяют в химических источниках тока, электролитических конденсаторах, фотоэлектрохимических элементах. Различие в сольватирующей способности растворителей используют при получении чистых благородных металлов, разделении веществ и во многих других процессах.

Ионные расплавы представляют собой соли или смеси солей при температурах от 400 до 900 °С. Обычно это смеси галогенидов щелочных и щелочно-земельных металлов (NaCl, KCl, CaCl₂, BaCl₂ и др.). Высокая электропроводность расплавленных солей (табл. 9.5) обусловлена ионной природой расплава и служит мерой степени ионизации солей.

На электролизе расплавленных солей основаны многие промышленные технологии получения металлов, в том числе Al, Mg, Ca, Zr, Pt, Ti, щелочных металлов. Покрытия, нанесенные на изделия электролизом из расплавленных солей, характеризуются более высокой чистотой и адгезией к покрываемой поверхности, чем покрытия из водных растворов. На основе расплавленных солей созданы высокотемпературные источники тока, а также топливные элементы, преобразующие энергию газообразного топлива (водород, природный газ) в электроэнергию с КПД до 60 %.

Твердые электролиты – вещества, обладающие в твердом состоянии высокой ионной проводимостью. Электропроводность твердых электролитов определяется, как правило, движением ионов какого-либо одного знака – катионами или анионами.

Температурная зависимость ионной проводимости твердых электролитов соответствует уравнению

$$\gamma = AT^{-1} \exp(-E_a/kT), \quad (9.17)$$

где A – константа; E_a – энергия активации проводимости. Значения γ и E_a для наиболее применяемых в технике твердых электролитов приведены в табл. 9.6.

К твердым электролитам относят: 1) ионные кристаллы с точечными дефектами в кристаллической решетке; 2) соединения с большой концентрацией примесных ионов; 3) ионные кристаллы, способные находиться

в зависимости от температуры в двух состояниях, из которых низкотемпературное характеризуется малой проводимостью, а высокотемпературное – аномально высокой проводимостью (суперионное состояние). Последние два вида твердых электролитов получили название ионные суперпроводники.

Таблица 9.6. Характеристики ионной проводимости твердых электролитов при температурах T

Электролит	Подвижный ион	T , °C	σ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	E_a , эВ
α -AgI	Ag ⁺	150	537	0,101
β -Ag ₂ S	Ag ⁺	25	28	0,104
Ag ₂ WO ₄	Ag ⁺	25	4,2	0,248
Ca ₂ RbCl ₃	Cu ⁺	25	47	0,140
Na ₂ O·10Al ₂ O ₃	Na ⁺	25	0,5	0,148
Na ₂ Zr ₂ Si ₂ PO ₇	Na ⁺	300	34	0,246
Na ₂ Sc ₂ (PO ₄) ₃	Na ⁺	300	19	0,144
CdSO ₄	H ⁺	162	1,8	0,330
H ₂ PW ₁₂ O ₄₀ ·19H ₂ O	H ⁺	25	1,2	0,432
0,75Li ₂ GeO ₄ ·0,25Li ₂ PO ₄	Li ⁺	300	9,1	0,420
Sn _{0,5} La _{0,5} F _{2,5}	F ⁻	300	0,11	0,196
(Ba ₂ O) _{0,5} (SrO) _{0,5}	O ²⁻	400	0,6	0,8

Электропроводность ионных кристаллов с *точечными дефектами* обусловлена подвижностью дефектов двух типов с противоположными зарядами. Нескомпенсированный заряд на дефекте образуется в результате удаления иона из узла кристаллической решетки при образовании вакансии, замещении иона примесными атомами иной валентности, внесении «лишнего» атома в решетку кристалла при образовании междоузельного атома. В отсутствие внешнего электрического поля ионные кристаллы с дефектами являются электронейтральными, поскольку дефекты образуют пары либо вакансии и междоузельный ион (дефекты Френкеля, см. 3.1.7), либо две вакансии с зарядами противоположного знака (дефекты Шоттки). При внесении кристалла в электрическое поле заряженные дефекты перемещаются, создавая электрический ток. Электропроводность кристалла зависит от концентрации дефектов и их подвижности.

Движение *точечных дефектов* по кристаллу происходит путем термической активированных атомных (ионных) перескоков, характеризующихся энергией активации (миграции) U_m . Ее величина составляет от 0,1 (междоузельные атомы или ионы) до 1–2 эВ (вакансии). Поэтому в случае френкелевских дефектов наблюдается в основном униполярная проводимость (анионная или катионная), определяемая знаком заряда междоузельного иона. Более сложный случай представляют ионные кристаллы с дефектами Шоттки, где при равной концентрации вакансий обоих знаков харак-

тер проводимости определяется отношением подвижностей вакансий обоих видов.

Механизмы переноса заряда в соединениях с большой концентрацией примесей имеют разнообразие. Проводимость может быть собственной или примесной, чисто ионной или смешанной. Чаще всего она осуществляется ионами малого радиуса элементов первой группы периодической системы (Li^+ , Na^+ , Rb^+ , Ag^+ и др.), а также катионами с большим зарядом (Ca^{2+} , Nd^{3+}), аннионами (Fe^{3-} , O^{2-}) и кластерными ионами (NH_4^+ , OH^-). Катионные проводники более распространены в технике ввиду больших значений γ при температурах ~ 300 К.

Ионные сверхпроводники – вещества, обладающие в твердом состоянии высокой ионной проводимостью, сравнимой с проводимостью жидких электролитов и расплавов солей (10^3 – 10 Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$). Суперионное состояние характерно для кристаллов Ag_2S , AgI , AgBr , CuBr , Cu_2S и др., в которых миграция металлических катионов обуславливает ионную электропроводность. Для структуры таких кристаллов характерна полная или частичная разупорядоченность подрешетки ионов одного вида в упорядоченной структуре ионов другого вида. Простейший пример структурной разупорядоченности катионов представляет собой высокотемпературная α -модификация галита серебра (рис. 9.5).



Рис. 9.5. Структура AgI в суперионной фазе (при $T > 447$ К). Символами, темными в построении показана оболочка при типа разупорядоченности для ионов Ag^+

Ионы галита, изображенные большими кружками, образуют объемноцентрированную кубическую подрешетку. Между ними находится большое количество пустот с 42 разрешенными позициями для ионов серебра. Потенциальная энергия ионов Ag^+ в разных позициях различается несущественно, поэтому катионы статистически распределены между этими позициями. Такую структуру можно представить в виде кристаллического каркаса из ионов галита, пронизанного «катионной жидкостью». Разрешенные позиции для катионов образуют проводящие каналы или своеобразные кристаллографические «туннели», по которым катионы могут двигаться с небольшими затратами энергии, что обуславливает высокую проводимость вещества в суперионной фазе.

Фазовый переход новых сверхпроводников при повышении температуры из обычного состояния (β -фаза) в сверхпроводное (α -фаза) сопровождается скачкообразным разупорядочением катионной подрешетки и соответствующим скачком электропроводности (рис. 9.6). Анионная решетка (каркас из ионов серебра) при этом сохраняется упорядоченной.

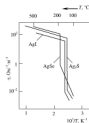


Рис. 9.6. Температурные зависимости проводимости новых сверхпроводников, характеризующие их переход в сверхпроводное состояние

По механизму электропроводности α -AgI существенно отличается от новых кристаллов с точечными дефектами, поскольку здесь перенос зарядов осуществляется не отдельными дефектами решетки, а всей совокупностью катионов аналогично переносу жидкости. Радикальное отличие структуры катионной и анионной подрешеток обуславливает еще одну важную особенность структурно-разупорядоченных новых сверхпроводников — униполярный характер их проводимости, в рассматриваемом случае — катионный.

С высокой ионной подвижностью новых сверхпроводников связаны большие значения коэффициентов диффузии D подвижных ионов ($\sim 10^5$ см²/с) в сравнении с D для обычных твердых тел вблизи температуры плавления ($\sim 10^3$ см²/с). Проводимость и диффузия новых сверхпроводников имеют термоактивационную природу:

$$D = D_0 \exp(-E_D/kT), \quad (9.18)$$

где D_0 — константа; E_D — энергия активации диффузии. Энергии активации E_D и E_V в формулах (9.17) и (9.18) примерно равны и составляют десятки долей электрон-вольт, т. е. на порядок меньше энергии образования дефектов в обычных новых кристаллах (см. 3.1.8).

Полные суперпроводники используют при создании источников тока, конденсаторов, а также в выпрямляющих устройствах, реле времени и др.

9.4. Полупроводники

К полупроводникам относят класс веществ, характеризующихся значениями удельной электропроводности γ , промежуточными между удельной электропроводностью металлов и хороших диэлектриков. В отличие от металлов электропроводность полупроводников увеличивается с ростом температуры:

$$\gamma = \gamma_0 \exp(-E_A/kT), \quad (9.19)$$

где E_A – энергия активации проводимости; γ_0 – коэффициент (изменяется с температурой значительно медленнее, чем экспоненциальный множитель). Формула (9.19) означает, что в полупроводниках энергия связи электронов с атомами имеет порядок E_A . При повышении температуры тепловое движение разрывает связи электронов и часть последних в количестве, пропорциональном экспоненте $\exp(-E_A/kT)$, становится свободными носителями заряда.

Связь электронов с атомами может быть разрушена также внешними воздействиями: светом, потоком быстрых частиц, сильным электрическим полем и т.д. Поэтому электропроводность полупроводниковых кристаллов чувствительна к внешним воздействиям, а также к содержанию дефектов и примесей в решетке. Во многих случаях энергия E_A электрона, локализованная вблизи примесей и дефектов, существенно меньше, чем в идеальном полупроводниковом кристалле. Возможность управлять в широких пределах электропроводностью полупроводников изменением температуры, напряженности внешних полей и введением примесей является одной из многочисленных и разнообразных применений.

9.4.1. Классификация

Полупроводники подразделяют на несколько групп, специфика электрических свойств которых четко выражена уже при комнатной (300 К) температуре.

1. Элементы IV группы периодической системы элементов Ge и Si. Атомы этих элементов, обладая четырьмя валентными электронами, образуют кристаллические решетки типа алмаза с ковалентной связью атомов. Алмаз также обладает свойствами полупроводника, однако величина E_A у него значительно больше, чем у Ge и Si, и поэтому при $T = 300$ К собственная проводимость алмаза мала.

2. Алмазоподобные полупроводники. К ним относят соединения элементов III группы периодической системы (Al, Ga, In) с элементами V

группы (P, As, Sb), образующие класс полупроводников типа $A^{III}B^{V}$ (GaAs, InSb, GaP и т.д.). Атомы III группы имеют три валентных электрона, а V группы – пять, так что среднее число валентных электронов, приходящихся на один атом, в этих соединениях также равно четырем. Каждый атом образует четыре валентные связи с ближайшими соседями, в результате чего образуется кристаллическая решетка, подобная решетке алмаза. За счет перераспределения электронов атомы A^{III} и B^{V} в молекуле полупроводника соединены не только ковалентными, но и частично ионными связями.

Соединения элементов II и VI групп периодической системы – $A^{II}B^{VI}$ (ZnTe, ZnSe, CdTe, CdS и т.д.) – также имеют в среднем четыре валентных электрона, приходящихся на один атом, но ионная связь у них сильнее, а полупроводниковые свойства не столь ярко выражены, как у предыдущих веществ.

3. Элементы V и VI групп и их аналоги. Теллур и селен (элементы VI группы) были известны как полупроводники раньше, чем Ge и Si, причем Se нашел широкое применение в выпрямителях электрического тока и фотоэлементах. Элементы V группы As, Sb и Bi по свойствам близки к полупроводникам. Их ближайшие аналоги – соединения типа $A^{IV}B^{VI}$ (PbS, PbSe, SeTe, GeTe и т.д.), имеющие в среднем по пять валентных электронов на атом, – образуют одну из групп полупроводников, известных как приемники ИК излучения. Примером хорошо изученных и используемых в электронной технике соединений элементов VI группы с элементами других групп служат Ca_2O (кварцевые выпрямители) и Bi_2Te_3 (термоэлементы).

4. Соединения элементов VI группы с переходными металлами (Ti, V, Mn, Fe, Ni, Sm, Eu и т.д.). В структуре этих полупроводников преобладает ионная связь. Большинство из них характеризуется той или иной формой магнитной упорядоченности. Магнитные моменты атомов этих элементов с частично заполненными d - или f -оболочками при $T \rightarrow 0$ K, как правило, упорядочены. Некоторые из таких полупроводников (EuO, EuS, CdCr₂Se₄) – ферромагнетики, другие (EuTe, EuSe, NiO) – антиферромагнетики (см. 10.3). В некоторых полупроводниках этой группы (V_2O_5 , Fe_2O_3 , NiS, Eu_2O и др.) при изменении температуры и давления наблюдается фазовый переход полупроводник–металл.

5. Органические полупроводники. К ним относят некоторые твердые органические вещества, которые имеют (либо приобретают под влиянием внешних воздействий) электронную или дырочную проводимость и положительный температурный коэффициент электропроводности. В молекулах органических полупроводников имеются сопряженные связи. Подвижные носители заряда образуются в результате возбуждения n -электронов, делокализованных по системе сопряженных связей. Энергия, необходимая для образования носителей зарядов в органических полупро-

водниках, снижается по мере увеличения числа сопряженных связей в молекуле и в полимере может быть порядка энергии теплового движения макромолекул.

К органическим полупроводникам относят ароматические соединения, органические красители, полимеры с сопряженным связями, некоторые природные пигменты (хлорофилл, β -каротин и др.), а также молекулярные комплексы с переносом заряда. Удельное сопротивление органических полупроводников при комнатной температуре колеблется от 10^{16} (нафталин, антрацен) до 10^4 Ом·м (ион-радикальные соли).

9.4.2. Зонная структура

Движение носителей заряда в полупроводниках описывает зонная теория твердого тела (см. гл. 5). В полупроводниках верхняя из заполненных разрешенных зон (валентная) отделена от самой нижней из незаполненных зон (зоны проводимости) энергетической щелью E_g (запрещенная зона). Тепловое движение «выбрасывает» часть электронов из валентной зоны в зону проводимости, что обуславливает появление в валентной зоне дырок (рис. 9.7).

Электроны и дырки обычно сосредоточены вблизи дна зоны проводимости или потолка валентной зоны на энергетических расстояниях от них $\sim kT$, что гораздо меньше ширины разрешенных зон. В узких энергетических областях ($E \sim kT$) зависимости энергии носителей от их квазиимпульса $E = \hbar p$ принимает вид

$$E = E_c + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \frac{(p_i - p_{ci}^0)^2}{m_i^*}, \quad (9.20)$$

где индекс i нумерует оси координат; p_{ci}^0 – квазиимпульс, соответствующий E_c ; m_i^* – эффективная масса электронов проводимости. Аналогично выглядит уравнение закона дисперсии для дырок вблизи E_v :

$$E = E_v + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \frac{(p_i - p_{vi}^0)^2}{m_i^*}. \quad (9.21)$$

Эффективные массы электронов m^* и дырок m^0 не совпадают с массой свободного электрона m_0 и, как правило, различны для разных i . Их значения варьируются для разных полупроводников от сотых долей до сотен



Рис. 9.7. Зонная структура полупроводника: E_c – дно зоны проводимости; E_v – потолок валентной зоны; E_g – ширина запрещенной зоны; белые кружки – дырки; черные кружки – электроны проводимости

мь, Ширина запрещенной зоны полупроводников также меняется в широких пределах (табл. 9.7). Так, при $T \rightarrow 0$ $E_g=0,165$ эВ в PbSe и 5,6 эВ в алмазе, а серое олово – пример так называемого бесщелевого полупроводника, у которого $E_g = 0$.

Таблица 9.7. Ширина запрещенной зоны некоторых полупроводников при $T = 300$ К

Полупроводник	E_g , эВ	Полупроводник	E_g , эВ
Кремниевые соединения		Селениды $A^{II}B^{VI}$	
Si	1,107	ZnS	3,6
Ge	0,66	CdS	2,42
Te	0,35	CdSe	1,8
Se	1,79	ZnSe	2,7
Селениды $A^{IV}B^{VI}$		Селениды $A^{IV}B^{IV}$	
GaSe	1,438	PbS	0,41
InAs	0,356	SnS	1,08
GaSb	0,78	PbTe	0,32
GaP	2,26	SnTe	0,18

Наиболее полно изучена зонная структура Ge, Si и соединений типа $A^{II}B^{VI}$. У германия две валентные зоны соприкасаются вблизи потолка $A^{(2)}$ (рис. 9.8), что означает существование двух типов дырок: «тяжелых» с $m^* = 0,3 m_0$ и «легких» с $m^* = 0,04 m_0$. На 0,3 эВ ниже расположена третья валентная зона, в которую, как правило, дырки уже не попадают.



Рис. 9.8. Зависимость энергии состояний от импульса (полюса дисперсии), характеризующие зонную структуру германия: верхняя кривая – для электронов проводимости; нижние три – для дырок валентной зоны

Для зоны проводимости Ge характерно наличие трех типов минимумов на зависимости $E(p)$: Δ , Γ и L . Самый низкий из них L -минимум расположен в импульсном пространстве (p -пространстве) на границе зоны Бриллюэна в направлении $[111]$. Расстояние его от E_0 и есть ширина запрещенной зоны $E_g = 0,74$ эВ (при $T \rightarrow 0$ К). Эффективная масса электронов вблизи L -минимума сильно анизотропна: $m^* = 1,6 m_0$ в направлении $[111]$ и $0,08 m_0$ в перпендикулярных направлениях. Минимумы Γ и Δ , расположенные на зависимости $E(p)$ при $p = 0$ и в направлении оси $[100]$, по энергии выше L -минимума на 0,15 и 0,2 эВ, и потому количество электронов проводимости в них, как правило, гораздо меньше, чем в L -минимуме.

Зонные структуры других алмазоподобных полупроводников (Si, In, Sb, GaAs и др.) близки к данной структуре Ge, но отличаются от полупроводников других групп.

9.4.3. Собственная и примесная проводимость

Электропроводность полупроводников может быть обусловлена собственными электронами атомов данного вещества (собственная проводимость) и электронами примесных атомов (примесная проводимость). Источниками носителей тока могут быть также дефекты кристаллической структуры (вакансии, междоузельные атомы и др.)

Собственная проводимость. Электропроводность полупроводника, не содержащего примесей и дефектов, при $T = 0$ К равна нулю, поскольку в нем нет свободных носителей заряда. Действительно, его валентная зона полностью заполнена электронами и не дает никакого вклада в проводимость, а зона проводимости пуста. При $T > 0$ К появляется вероятность заброса электронов из валентной зоны в зону проводимости (см. рис. 9.7). В результате в валентной зоне образуются дырки, причем концентрации электронов n и дырок p будут одинаковы. Одновременно с процессом образования свободных носителей (*ионизация*) идет процесс их исчезновения (*рекомбинация*), т.е. возврат части электронов из зоны проводимости в валентную зону и заполнение дырок. При температуре, отличной от абсолютного нуля, в полупроводниках устанавливается некоторая равновесная концентрация носителей заряда. Так, например, при комнатной температуре концентрация свободных электронов и дырок составляет в Si примерно 10^{16} см⁻³, а в Ge – 10^{13} см⁻³.

При наложении электрического поля E в полупроводнике возникает ток, состоящий из электронной и дырочной составляющих. Полупроводники, в которых за счет перехода некоторого количества электронов из валентной зоны в зону проводимости образуется такое же количество дырок, называются *собственными*. Соответственно их проводимость, состоящую из электронной и дырочной составляющих, называют *собственной проводимостью*.

Результирующая электропроводность собственного полупроводника определяется суммой электронной и дырочной компонент:

$$\gamma = en_0 + ep_0, \quad (9.22)$$

где n_0 и p_0 – подвижности электронов и дырок соответственно. В уравнение (9.22) входят два важнейших параметра полупроводника – концентрация (n, p) и подвижность носителей зарядов.

Концентрация носителей (электронов и дырок) в собственном полупроводнике увеличивается с ростом температуры по экспоненциальному закону:

$$n_i = AT^{3/2} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right), \quad (9.23)$$

где A – коэффициент, не зависящий от температуры. Энергия активации этого процесса равна половине ширины запрещенной зоны $E_g/2$. Температурная зависимость концентрации собственных носителей, построенная в координатах $\ln n_i$ от $1/T$, имеет вид

$$\ln n_i = \text{const} + \frac{3}{2} \ln \frac{1}{T} - \frac{E_g}{2k} \frac{1}{T} \quad (9.24)$$

и представляет собой практически прямую линию, так как функцией $\ln \frac{1}{T}$ можно пренебречь по сравнению с членом, содержащим $1/T$ (рис. 9.9). Тангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс равен половине ширины запрещенной зоны ($\text{tg} \varphi = -E_g/2k$), т.е. численно равен энергии активации.



Рис. 9.9. Зависимость логарифма носителей в собственном полупроводнике от температуры

Подвижность носителей в собственном полупроводнике, где нет никаких примесей и дефектов, определяется рассеянием носителей на фонах. Поскольку средняя длина свободного пробега электрона обратно пропорциональна концентрации фононов, которая, в свою очередь, в области высоких температур пропорциональна температуре, то $\mu_i \sim 1/T$. При низких температурах подвижность носителей практически не зависит от температуры. Таким образом, электропроводность собственных полупроводников изменяется от температуры по экспоненциальному закону (9.19).

Примесная проводимость. Примеси и дефекты в полупроводниках делят на доноры и акцепторы. *Доноры* отдают в объем полупроводника избыточные электроны и создают электронную проводимость (n -тип). *Акцепторы* захватывают валентные электроны вещества, в результате чего создаются дырки и возникает дырочная проводимость (p -тип). Наличие в полупроводниках примесных атомов и структурных дефектов обуславливает существование в запрещенной зоне локальных разрешенных энергетических состояний – *примесных уровней* (см. также 5.4.4).

Если в полупроводник введена донорная или акцепторная примесь, то при низких температурах, когда энергии тепловых колебаний недостаточно для переброса электронов из валентной зоны в зону проводимости, свободные носители заряда могут появиться за счет ионизации примесей или дефектов. Энергия ионизации мелких доноров и акцепторов незначительна по сравнению с шириной запрещенной зоны полупроводника, по-

этом связанный с донорным атомом электрон может быть оторван от этого атома, т.е. переведен с донорного уровня в зону проводимости (рис. 9.10, а). Чем выше температура, тем больше донорная отдача своих электроны. Правда, с повышением температуры увеличивается и вероятность межзонных переходов. Поэтому количество электронов в зоне проводимости полупроводника, содержащего доноры, может значительно превышать количество дырок в валентной зоне и электропроводность будет электронной. Такой полупроводник называют *электронным (донорным)* или полупроводником *n-типа*. Электроны являются в нем основными носителями заряда, а дырки – неосновными.

В полупроводнике, содержащем акцепторную примесь, электроны легко переходят из валентной зоны на акцепторные уровни, а в валентной зоне образуются дырки (рис. 9.10, б). Их количество значительно больше, чем количество свободных электронов, образовавшихся за счет переходов из валентной зоны в зону проводимости. Поэтому дырки являются основными носителями заряда, а электроны – неосновными. Проводимость полупроводника, содержащего акцепторную примесь, будет дырочной, а сам полупроводник в соответствии с этим называется *дырочным (акцепторным)* или полупроводником *p-типа*.



Рис. 9.10. Энергетическая структура (энергетические уровни) электронного (а) и дырочного (б) полупроводника

Положение примесных уровней в запрещенной зоне полупроводника определяется энергией ионизации атомов примесей. В качестве примера рассмотрим элементарные полупроводники IV группы таблицы Менделеева – Ge и Si. Донорные примесные уровни в них созданы элементами V группы (P, As, Sb, Bi), а акцепторные уровни – элементы III группы (B, Al, Ga, In).

Предположим, что в одном из кристаллов германия находится атом мышьяка (As), имеющий пять электронов в валентной оболочке. Четыре валентных электрона участвуют в образовании ковалентных связей с четырьмя атомами германия. Поскольку ковалентная связь является насыщенной, пятый электрон новую связь образовывать не может. Он сравнительно слабо взаимодействует с большим числом окружающих мышьяк атомов германия, вследствие чего его связь с атомом мышьяка уменьшается и он движется по орбите большого радиуса (рис. 9.11, а). Его движение можно сравнить с движением электрона в атоме водорода. Таким образом, задача определения энергии ионизации примесного атома сводится к опы-

скавно уровней энергии водородоподобного атома (см. 1.1.2). При ее решении необходимо учесть следующие обстоятельства.

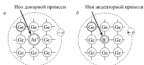


Рис. 9.10. Схема кристаллической структуры германия с атомом донорной (а) и акцепторной (б) примеси

Поскольку электрон движется не только в кулоновском поле иона Ax^+ , но и в периодическом поле кристаллической решетки полупроводника, он обладает эффективной массой m^* (см. 5.4.3). Взаимодействие электрона с ионом мышьяка, имеющим заряд Ze (Z – кратность заряженного иона), происходит в твердом теле с диэлектрической проницаемостью ϵ . В этом случае решение уравнения Шрёдингера для явного электрона мышьяка дает собственные значения энергии этого электрона, эВ:

$$E_n = E_c - \frac{E_{\text{ион}} Z^2}{\epsilon^2} \left(\frac{m^*}{m} \right) \frac{1}{n^2}. \quad (9.25)$$

Здесь энергия отсчитывается от дна зоны проводимости E_c ; $n \geq 1$ – квантовое число; $E_{\text{ион}} = 13,52$ эВ – энергия ионизации атома водорода.

Энергия ионизации примесного атома E_d (рис. 9.10, а) равна по абсолютному значению энергии основного состояния электрона ($n = 1$):

$$E_d = \frac{E_{\text{ион}} Z^2}{\epsilon^2} \left(\frac{m^*}{m} \right). \quad (9.26)$$

Из формулы (9.26) следует, что: 1) E_d значительно меньше энергии ионизации атома водорода; 2) E_d растет с увеличением Z , поэтому уровень донорно заряженного иона примеси лежит в запрещенной зоне полупроводника никак уровня однократно заряженного иона.

Расчетное значение энергии ионизации примесных атомов в кристалле германия ($\epsilon = 16$, $m^* = 0,25 m$) составляет $E_d \approx 0,01$ эВ, в кристалле кремния – $-0,04$ эВ. Таким образом, достаточно совсем незначительной энергии, чтобы перевести пятый электрон мышьяка из связанного состояния в свободное, т.е. в зону проводимости. Экспериментально определенные значения энергии ионизации доноров в германии и кремнии (табл. 9.8) достаточно хорошо согласуются с расчетными величинами E_d .

Таблица 9.3. Энергия ионизации доноров в германии и кремнии

Донор	E_d , эВ	
	в кремнии	в германии
F	0,045	0,0128
As	0,051	0,0140
Sb	0,041	0,0099
Bi	0,069	0,0175

Пользуясь моделью водородоподобного атома, можно оценить размеры области, в которой локализована волновая функция электрона, связанного с примесным атомом:

$$a_n = a_0 \left(\frac{n}{m} \right) n^2, \quad (9.27)$$

где $a_0 = 0,53 \cdot 10^{-10}$ м – радиус первой борховской орбиты атома водорода (см. 1.1.1). Для донорной примеси в германии получаем $a_1 = 64a_0 = 34 \cdot 10^{-10}$ м. Поскольку постоянная решетки германия равна примерно 0,36 нм, первая борховская орбита электрона примесного атома охватывает около 200 узлов решетки. Радиус первой борховской орбиты электрона примеси V группы в кремнии несколько меньше, однако тоже достаточно велик ($a_1 = 30 a_0$).

Положение акцепторных уровней в запрещенной зоне полупроводника оценивают аналогичным образом. Предположим, что один из узлов решетки германия замещен примесным атомом III группы таблицы Менделеева, например атомом бора (рис. 9.11, б). Три валентных электрона атома бора образуют три ковалентные связи с соседними атомами германия, а четвертая связь остается незавершенной. Она представляет собой дырку с положительным зарядом +e, что обеспечивает электронейтральность области кристалла, окружающей примесь. Атом бора может захватить незавершенную связь электрон основного вещества и превратиться в отрицательно заряженный ион (рис. 9.11, б).

Собственные значения энергии для акцепторной примеси можно вычислить таким же путем, каким их определяют для донорной примеси:

$$E_n = E_v + \frac{E_{\text{ион}} Z^2}{e^2} \left(\frac{m^*}{m} \right) \frac{1}{n^2}, \quad (9.28)$$

где m_* – эффективная масса дырки. Основной уровень акцепторной примеси ($n = 1$)

$$E_s = \frac{E_{\text{ион}} Z^2}{e^2} \left(\frac{m^*}{m} \right) \quad (9.29)$$

находится в запрещенной зоне германия примерно на 0,01 эВ выше потолка валентной зоны. В табл. 9.9 приведены экспериментальные значения E_d примесей III группы в германии и кремнии, отсчитанные от потолка валентной зоны.

Таблица 9.9. Энергия ионизации акцепторов в кремнии и германии

Акцептор	E_d , эВ	
	в кремнии	в германии
B	0,045	0,0104
Al	0,057	0,0102
Ga	0,065	0,0108
In	0,016	0,0102

Из формул (9.25) и (9.28) следует, что наряду с основными примесными уровнями в запрещенной зоне могут существовать возбужденные примесные состояния, соответствующие значениям квантового числа $n = 2, 3, 4, \dots$. Они расположены выше основного донорного состояния или ниже основного акцепторного (рис. 9.12). Экспериментально такие состояния были обнаружены в запрещенной зоне кремния при температуре жидкого гелия. Однако при обычных температурах возбужденные состояния можно не учитывать, так как из-за малой величины E_d и E_a они не оказывают существенного влияния на электрические свойства полупроводников.



Рис. 9.12. Основные и возбужденные примесные состояния в запрещенной зоне



Рис. 9.13. Зависимость уровня Ферми от температуры в донорном полупроводнике

В электронном полупроводнике, содержащем донорную примесь с концентрацией N_D , при $T = 0$ К уровень Ферми E_F лежит посередине между дном зоны проводимости и примесным уровнем. С ростом температуры уровень Ферми смещается: сначала он приближается к зоне проводимости, а затем начинает опускаться в запрещенную зону (рис. 9.13). Это смещение приводит к тому, что концентрация электронов в зоне проводимости увеличивается. Постепенно концентрация n электронов в зоне проводимо-

сти становится сравнимой с N_D . Равенство $n = N_D$ означает, что вся донорная примесь ионизована. Область температур, в которой выполняется это равенство, называется областью истощения примеси. Полная ионизация примеси наступает, когда E_F опускается на несколько kT ниже E_D .

Дальнейшее повышение температуры вызывает увеличение концентрации электронов в зоне проводимости за счет переходов в нее электронов из валентной зоны. Температурная зависимость концентрации электронов приведена на рис. 9.14. В области высоких температур (область 3) она такая же, как у собственных полупроводников (см. рис. 9.9).

В примесных полупроводниках подвижность носителей заряда ограничена рассеянием не только на фонах, но и на ионизованных атомах примесей. При высоких температурах доминирует рассеяние на фонах. Подвижность, обусловленная рассеянием на ионизованной примеси, $\mu \sim T^{3/2}$.

Таким образом, температурная зависимость электропроводности примесного полупроводника немонотонна: в интервале температур, где концентрация носителей экспоненциально зависит от температуры, $\gamma(T)$ также практически является экспоненциальной функцией, а в области истощения примесей ход кривой $\gamma(T)$ определяется температурной зависимостью подвижности носителей. Типичный вид температурной зависимости электропроводности примесного полупроводника с разной концентрацией донорных примесей N_D показан на рис. 9.15.



Рис. 9.14. Зависимость концентрации электронов от температуры в донорном полупроводнике: 1 – ионизация примесей; 2 – область истощения примесей; 3 – переход электронов из валентной зоны в зону проводимости



Рис. 9.15. Зависимость удельной электропроводности примесного полупроводника от температуры при концентрации донорных примесей $N_{D1} < N_{D2} < N_{D3}$

9.4.4. Контактные явления

Контактные явления в полупроводниках – это неравновесные электронные процессы, возникающие при прохождении электрического тока: 1) через контакт полупроводника с металлом или другим полупроводником (гетеропереход) либо 2) через границу двух областей одного и того же полупроводника, отличающихся типом носителей заряда (p - n -переход) или разной их концентрацией. Контакты полупроводника с металлом или дру-

гим полупроводником обладают выпрямляющим свойством, т.е. значительно эффективнее пропускают электрический ток в одном направлении, чем в обратном. Это свойство обусловило их широкое применение в технике.

Электронно-дырочный, или $p-n$ -переход, – переходная область между двумя соприкасающимися одинаковыми полупроводниками, один из которых имеет электронную, а другой – дырочную проводимость. Концентрация дырок в p -области гораздо выше, чем в n -области, поэтому дырки из p -области диффундируют в n -область, а электроны из n -области – в p -область. В результате в p -области остаются отрицательно заряженные акцепторные атомы, а в n -области – положительно заряженные донорные атомы. Так как те, и другие неподвижны, в области $p-n$ -перехода образуется двойной слой пространственного заряда: отрицательные заряды в p -области и положительные в n -области (рис. 9.16, а). Возникающее поле E_c двойного электрического слоя препятствует дальнейшей диффузии основных носителей тока. Поле E_c обуславливает контактную разность потенциалов:

$$V_c = \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{n_p}{n_0} \right),$$

где e – заряд электрона; T – температура полупроводника; n и p – концентрации электронов и дырок в n - и p -областях; n_0 – концентрация электронов в собственном полупроводнике.

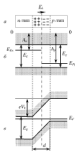


Рис. 9.16. Схема электронно-дырочного перехода: а – образование двойного электрического слоя в контакте полупроводников с n - и p -типом проводимости; б и в – энергетические зоны и выпрямляющий диод от двух полупроводников и поле образования $p-n$ -перехода; n_p и p_n – работы выхода электронов и дырочного полупроводников; E_c – ширина контактной зоны; E_F и E_{F0} – уровни Ферми; eV_c – высота потенциального барьера; d – толщина слоя $p-n$ -перехода

При определенной толщине двойного электрического слоя возникает равновесное состояние контакта, характеризующее выравниванием уровня Ферми E_F для обоих полупроводников (рис. 9.16, а). В области p - n -перехода энергетические зоны искривляются, в результате чего возникают потенциальные барьеры eV , как для электронов, так и для дырок. Толщина d слоя p -перехода в полупроводниках составляет 10^{-5} – 10^{-3} м, а контактная разность потенциалов V_c – десятые доли вольт. При обычных температурах носители тока не способны преодолеть потенциальный барьер eV_c , поэтому контактный слой является запирающим, т.е. характеризуется повышенным сопротивлением.

Внешнее электрическое поле изменяет высоту потенциального барьера eV , и нарушает равновесие потоков носителей тока через барьер. Внешнее поле, направление которого совпадает с полем E_c контактного слоя (рис. 9.17, а), вызывает движение электронов в n -полупроводнике и дырок в p -полупроводнике от границы p - n -перехода в противоположные стороны. В результате запирающий слой расширится и его сопротивление возрастет. Такое направление внешнего поля называют *запирающим* (*обратным*). В запирающем направлении электрический ток через p - n -переход практически не проходит.

Внешнее электрическое поле, приложенное к p - n -переходу, противоположно полю контактного слоя (рис. 9.17, б) и вызывает движение электронов и дырок к границе p - n -перехода навстречу друг другу. В области перехода носители рекомбинируют, толщина и сопротивление его контактного слоя уменьшаются. При таком направлении внешнего поля электрический ток проходит сквозь p - n -переход от p -к n -полупроводнику. В результате p - n -переход приобретает одномерную проводимость, а направление приложенного поля называют *пропускающим* или *прямым*.



Рис. 9.17. Электроно-дырочный переход во внешнем электрическом поле: а – запирающее направление; б – пропускающее направление

Зависимость тока, протекающего через p - n -переход, от приложенного напряжения (вольт-амперная характеристика) обладает резко выраженной нелинейностью (рис. 9.18). При изменении знака U значение тока через p - n -переход изменяется в 10^2 – 10^5 раз. Благодаря этому электроно-



Рис. 9.18. Вольтамперная характеристика $p-n$ перехода $I_0 = I_0(U)$ ток в прямом направлении U_0 — запирающий потенциал

дырочный переход является вентильным элементом, используемым в полупроводниковых диодах для выпрямления переменного тока.

Гетеропереход — контакт двух разных по химическому составу полупроводников. На границе гетероперехода происходит изменение свойств полупроводникового материала: структуры энергетических зон, ширины запрещенной зоны, эффективных масс носителей заряда, их подвижности и т.д. Гетеропереход называют *гетероэпитаксией*, если он образован полупроводниками с одинаковым типом

проводимости, и *гомоструктурой*, если механизмы проводимости контактирующих полупроводников разные.

Наибольшее практическое значение имеют гетеропереходы, образованные монокристаллами. Для получения идеальных монокристаллических гетеропереходов (без дефектов кристаллической решетки и поверхностных состояний на границе раздела полупроводников) необходимо, чтобы у полупроводников совпадали коэффициенты термического расширения, типы и периоды кристаллических решеток. Для получения гетеропереходов, близких к идеальным, периоды решеток полупроводников должны совпадать с точностью до $\sim 0,1\%$. В зависимости от способа получения гетеропереходы толщина d переходной области между двумя однородными полупроводниками может колебаться в широких пределах. В наиболее «резких» гетеропереходах $d \approx 20 \text{ \AA}$, т.е. равна толщине 4–5 атомных слоев. Комбинации различных гетеропереходов образуют *гетероструктуры*.

Механизм протекания тока в гетеропереходах обусловлен различием в высотах потенциальных барьеров для электронов и дырок. При так называемом прямом смещении (см. $p-n$ переход) на гетеропереходе не одинаковы как потоки носителей между полупроводниками с разной шириной запрещенной зоны, так и токи инжектируемых электронов и дырок. Поэтому в гетеропереходах обычно происходит односторонняя инжекция носителей из широкозонного полупроводника (эмиттера) в узкозонный.

В электронной технике широко применяют гетеропереходы между полупроводниковыми монокристаллами типа A^mB^mV , например, на основе арсенидов галлия и алюминия. Гетероструктуры получают также на основе многокомпонентных твердых растворов, период решетки которых не изменяется при изменении состава раствора в широких пределах. Изготавливают гетероструктуры методами эпитаксиального наращивания полупроводниковых кристаллов. Гетеропереходы используются в полупровод-

никовых приборах: транзисторах, тиристорах, гетеролазерах, светодиодах, фотодетекторах и др.

9.5. Диэлектрики

Диэлектрики (от греч. *diá* – через, сквозь и англ. *electric* – электрической) – вещества, плохо проводящие электрический ток. Термин «диэлектрик» введен Фарадеем для обозначения веществ, в которые проникает электрическое поле. Электропроводность диэлектриков по сравнению с металлами очень мала. Их удельное электрическое сопротивление $\rho \sim 10^8\text{--}10^{15}$ Ом·м. Между полупроводниками и диэлектриками нет резкой границы. Вещства с шириной запрещенной зоны $E_g < 3$ эВ условно относят к полупроводникам, а с $E_g > 3$ эВ – к диэлектрикам.

9.5.1. Механизмы проводимости

Теория проводимости диэлектриков основана на фундаментальных уравнениях Максвелла, связывающих характеристики электромагнитного поля и плотности электрических зарядов и токов, которые возникают в веществе под действием этого поля. В дифференциальной форме они имеют вид

$$\operatorname{rot} E = -\frac{\partial B}{\partial t}, \quad \operatorname{rot} H = j + \frac{\partial D}{\partial t}, \quad \operatorname{div} D = \rho, \quad \operatorname{div} B = 0, \quad (9.30)$$

где E и H – направления электрического и магнитных полей; D и B – векторы электрической и магнитной индукции; j – плотность тока проводимости;

$\frac{\partial B}{\partial t} = \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial E}{\partial t} = j_{\text{см}}$ – плотность тока смещения; ρ – плотность заряда

в точке среды с координатами (x, y, z) . Дивергенцией векторного поля D (аналогично для B) является скалярная величина

$\operatorname{div} D = \frac{\partial D_x}{\partial x} + \frac{\partial D_y}{\partial y} + \frac{\partial D_z}{\partial z}$. Ротором (вращательной составляющей) векторного поля E (аналогично для H) является вектор

$$\operatorname{rot} E = \left(\frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z} \right) i + \left(\frac{\partial E_x}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial x} \right) j + \left(\frac{\partial E_y}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial y} \right) k,$$

где i, j, k – единичные векторы, направленные вдоль координатных осей x, y, z .

Первое уравнение Максвелла свидетельствует о том, что изменяющееся магнитное поле порождает электрическое поле. Согласно второму уравнению, источниками магнитного поля являются токи проводимости и токи смещения (последние обусловлены поляризацией диэлектрика и воз-

накоплением объемного заряда под действием поля E). Третье уравнение показывает, что источником поляризации служат электрические заряды в веществе, а четвертое уравнение свидетельствует об отсутствии в нем источников магнитного поля, т.е. магнитных зарядов.

Величины, входящие в уравнение Максвелла, не являются независимыми, и между ними существует связь в виде так называемых «материальных» уравнений, характеризующих электрические и магнитные свойства вещества:

$$D = \epsilon_0 \epsilon E, \quad B = \mu_0 \mu H, \quad j = \gamma E, \quad (9.31)$$

где ϵ_0 и μ_0 – электрическая и магнитная постоянные; ϵ и μ – диэлектрическая и магнитная проницаемость; γ – удельная электрическая проводимость вещества.

Протекание электрического тока через диэлектрик обуславливает кинетические изменения объемного заряда и напряженности электрического поля E в веществе. Поэтому вектор плотности полного тока $j_{\text{полн}}$ включает плотности тока проводимости и тока смещения:

$$j_{\text{полн}} = j + j_{\text{см}} = \gamma E + \epsilon_0 \frac{dE}{dt}. \quad (9.32)$$

Таким образом, протекание тока через диэлектрик характеризуется системой взаимосвязанных уравнений (9.30) – (9.32), решение которой позволяет при заданных граничных и начальных условиях распределения зарядов и токов определить в любой точке вещества в момент времени t напряженности электрического и магнитного полей, векторы плотности тока проводимости и тока смещения, векторы электрической и магнитной индукции.

Различают три основных механизма электропроводности диэлектриков: электронный, полярный и ионный.

При комнатной и более низких температурах концентрация свободных носителей заряда в диэлектрике очень мала, а собственная проводимость диэлектриков в отличие от полупроводников ничтожна. При наличии в диэлектрике примесных атомов свободные носители заряда могут появиться в результате термической активации примесных уровней. Так же как и в полупроводниках, носителями заряда в этом случае могут быть электроны и дырки. При приложении к диэлектрику электрического поля свободные носители ускоряются, обуславливая электропроводность. Такой механизм электропроводности в диэлектриках называют электронным. Очевидно, что вследствие низкой концентрации электронов (дырок) электронная проводимость диэлектриков незначительна. Для разных веществ она колеблется от 10^{-14} до 10^{-20} Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$. Механизм генерации носителей может быть не только тепловым. Электроны проводимости

в диэлектрике могут появиться в результате облучения светом, быстрыми частицами, а также вследствие воздействия сильных электрических полей.

Собственная электронная проводимость диэлектрика при повышенных температурах, так же как и для полупроводников, определяется формулой (9.22), в которую входит концентрация и подвижность носителей зарядов. В случае примесной проводимости вклад в γ дает преимущественно один вид носителей.

Температурная зависимость электронной проводимости диэлектриков достаточно хорошо описывается выражением

$$\gamma = \gamma_0 \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right), \quad (9.33)$$

где E_g – ширина запрещенной зоны. Вид зависимости $\gamma(T)$ определяется двумя факторами: концентрация носителей изменяется с температурой по экспоненциальному закону, а их подвижность меняется более медленно. Во многих диэлектриках подвижность электронов и дырок в сотни и даже в тысячи раз ниже, чем в полупроводниках. Это вызвано тем, что электроны находятся в этих веществах в связанном состоянии, образуя квазичастицы – поляроны. Таким образом, кроме электронного механизма проводимости в диэлектриках может существовать иной механизм переноса заряда – поляронный.

Полярон – квазичастица, представляющая собой электрон проводимости (или дырку), движущийся вместе с вызванной им деформацией кристаллической решетки (см. 3.3.2). Поляронная проводимость возникает в диэлектрике, когда под действием внешнего электрического поля связанной электрон может перемещаться только вместе с поляризованной им областью.

Поляронная проводимость характерна для ионных кристаллов, где кулоновское взаимодействие между электронами и ионами, образующими кристаллическую структуру, особенно велико. Поскольку в полароне электроны проводимости находятся в связанном состоянии, их эффективная масса в тысячи раз превышает значения, характерные для металлов и полупроводников. Соответственно подвижность носителей заряда в диэлектриках в тысячи раз меньше, чем в металлах и полупроводниках.

В зависимости от силы электрон-фононного взаимодействия различают поляроны большого или малого радиуса. *Поляроны большого радиуса* (ПБР) образуются, когда электрон-фононное взаимодействие слабое. В этом случае область искажения решетки вокруг электрона значительно больше параметра элементарной ячейки кристалла. Тем не менее при движении электрона вместе с ним движется и вся искаженная область. Это приводит к значительному уменьшению подвижности ПБР, которая определяется выражением

$$\kappa_{\text{Гор}} = \frac{e\delta}{2m^* \omega_0} \left(\exp \frac{\hbar\omega_0}{kT} - 1 \right), \quad (9.34)$$

где δ – константа; e – заряд электрона; m^* – эффективная масса электрона; ω_0 – частота оптических фононов.

При сильном электрон-фононном взаимодействии область искажений совпадает с параметром решетки, что соответствует образованию полярона малого радиуса (ПМР). Из-за сильного взаимодействия электрона с решеткой ПМР оказывается очень стабильным. За счет тепловых флуктуаций ПМР перескакивает в кристалле «прыжками» из одного положения в другое. Если к диэлектрику приложено электрическое поле, то прыжки ПМР становятся направленными, т.е. возникает прыжковая проводимость. Подвижность ПМР чрезвычайно мала и зависит от температуры:

$$\mu_{\text{ПМР}} = \frac{e\alpha^2 \omega_0}{kT} \exp \left(-\frac{\Delta E}{kT} \right), \quad (9.35)$$

где α – постоянная решетки; ΔE – энергия активации «прыжка».

В некоторых диэлектриках доминирующей является ионная проводимость, при которой ток переносится положительными или отрицательными ионами. Если диэлектрик обладает высокой проводимостью, то в постоянном электрическом поле осуществляется не только перенос заряда, но и перенос вещества. Ионная проводимость обусловлена перемещением собственных и примесных ионов. Возможность перемещения ионов по кристаллу связана с наличием структурных дефектов в кристаллической решетке. Если в кристалле есть вакансии, то под действием поля соседний ион может занять ее, во вновь образовавшуюся вакансию может переместиться следующий ион и т.д. Перемещение ионов (собственных или примесных) может происходить также по междоузлиям.

С ростом температуры диэлектрика ионная проводимость возрастает примерно по экспоненциальному закону, т.е. зависимость $\ln \mu = f(1/T)$ может быть представлена в виде прямой линии. Часто ионная проводимость диэлектрика реализуется по двум механизмам: при низких температурах она обусловлена примесями, а при высоких связана с перемещением основных ионов вещества. Зависимость $\gamma(T)$ в этом случае имеет вид

$$\gamma = A_1 \exp \left(-\frac{E_1}{kT} \right) + A_2 \exp \left(-\frac{E_2}{kT} \right), \quad (9.36)$$

где A_1 и A_2 – коэффициенты, не зависящие от температуры T ; E_1 и E_2 – энергии активации двух механизмов проводимости. График функции (9.36) в логарифмических координатах состоит из двух отрезков с разными наклонами к оси температур (рис. 9.19). Высокотемпературный участок

кривой (второе слагаемое уравнения (9.36) характеризует собственную проводимость кристалла. График в низкотемпературной области имеет более слабый наклон ($E_1 < E_2$), так как проводимость диэлектрика при этих температурах определяется в основном природой и концентрацией примесей в кристалле. Низкотемпературную проводимость характеризуют как «структурно чувствительную», или примесную.



Рис. 9.19. Температурная зависимость логарифма удельной электропроводности в диэлектриках: $lg \sigma_1 = E_1$; $lg \sigma_2 = E_2$

Электрический ток через диэлектрик пропорционален напряженности приложенного электрического поля в соответствии с законом Ома (9.1). Однако в достаточно сильных полях ток паразитует быстрее, чем по закону Ома. При некотором (критическом) значении напряженности поля $E_{кр}$ наступает пробой диэлектрика – резкое увеличение плотности тока через образец. Величину $E_{кр}$ называют электрической прочностью (табл. 9.10). При пробое почти весь ток течет через образец по узкому каналу (так называемое ионное тление).

Таблица 9.10. Удельное сопротивление и электрическая прочность диэлектриков

Диэлектрик	ρ , Ом·см	$E_{кр}$, МВ/см
Газовый		
Кварцевое стекло	10^{14} – 10^{16}	20–30
Слюда	10^{12} – 10^{14}	100–200
Эпикристалфор	10^{11} – 10^{12}	30
Мрамор	10^8 – 10^7	20–30
Полыудин	10^{11} – 10^{13}	40
Полиэтилен (тонкие пленки)	10^{15} – 10^{16}	80–180
Полиэтиленфторид (тонкие пленки)	10^{16} – 10^{17}	100–130
Поливинилфторид (тонкие пленки)	10^{12} – 10^{13}	80–130
Гетинекс	10^8 – 10^{11}	30–35
Текстолит	10^8 – 10^{10}	5–10
Жидкий		
Масло нефтяное	10^{12} – 10^{13}	15–25
Масло касторовое	10^{10} – 10^{11}	12–16
Кремнийорганическая жидкость	10^{10} – 10^{12}	18–20
Вакуум нефтяной	10^{12} – 10^{13}	20–22

Различают тепловой и электрический пробой твердых диэлектриков. При тепловом пробое с ростом плотности тока растет температура образца, что приводит к увеличению числа подвижных носителей заряда и уменьшению удельного электрического сопротивления диэлектрика. При электрическом пробое рост поля E инициирует генерацию носителей заряда. Пробою в диэлектриках способствуют дефекты кристаллической структуры, на которых возникают локальные поля, напряженность которых может существенно превышать напряженность приложенного поля.

Электрическая прочность жидких диэлектриков (нефтяные масла, кремнийорганические жидкости и т.п.) в сильной степени зависит от чистоты жидкости. Наличие примесей и загрязнений существенно понижает электрическую прочность. Электрическая прочность чистых однородных жидких диэлектриков близка к E_{00} твердых диэлектриков.

9.5.2. Поляризация диэлектрика в отсутствие внешнего электрического поля

Кристаллические диэлектрики, в которых ионы разного знака расположены в определенном порядке, могут поляризоваться и в отсутствие внешнего электрического поля. В обычных диэлектриках такая поляризация не происходит, так как создаваемое внутри них электрическое поле компенсируется полем свободных зарядов, протекающих на поверхность образца извне и изнутри. Нарушение такой компенсации, приводящее к временному появлению электрического поля в кристалле, происходит в пьезоэлектриках (при определенных деформациях) и в пироэлектриках (при изменении температуры кристалла). Равновесностью пироэлектриков являются сегнетоэлектрики, поляризация которых может существенно изменяться под влиянием внешних воздействий. Наведенная во внешнем поле поляризация может долго сохраняться в диэлектриках (например, в полимерах и керамике) после снятия поляризующего поля (так называемые элементарные).

Пьезоэлектрики – кристаллические вещества, в которых при сжатии и растяжении в определенных направлениях возникает электрическая поляризация (прямой пьезоэффект). Обратный пьезоэффект – появление механической деформации в кристалле под действием приложенного электрического поля. Функциональная связь между механическими и электрическими параметрами в обоих случаях линейна.

Пьезоэффект наблюдается только в кристаллах, не имеющих центра симметрии (см. 3.1.1). Наличие других элементов симметрии (оси или плоскости симметрии) может запрещать появление поляризации в некоторых кристаллографических направлениях, т.е. также ограничивает число кристаллов-пьезоэлектриков. В результате пьезоэлектрики могут принадлежать лишь к 20 точечным группам симметрии из 32.

Механизм возникновения пьезоэффекта можно пояснить на примере кварца, элементарная ячейка которого содержит три молекулы SiO_2 . На рис. 9.20 показана проекция элементарной ячейки кварца на плоскость, перпендикулярную оси 3-го порядка. Три иона Si^{4+} находятся в этой плоскости, а шесть ионов O^{2-} – в двух соседних плоскостях, параллельных ей. В отсутствие деформации (рис. 9.20, а) центры тяжести положительных и отрицательных зарядов ячейки совпадают и ее дипольный момент равен нулю. При сжатии вдоль оси X центры тяжести разноименных зарядов смещаются и возникает дипольный момент P элементарной ячейки (б). При растяжении кристалла (в) возникает дипольный момент в противоположном направлении.

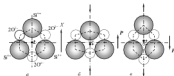


Рис. 9.20. Проекция элементарной ячейки кварца на плоскость: а – в отсутствие механических напряжений; б – при сжатии; в – при растяжении вдоль оси X . Точками и крестиками отмечены центры тяжести положительных и отрицательных зарядов элементарной ячейки

Количественной характеристикой пьезоэффекта является совокупность пьезокоэффициентов (пьезомодулей) – коэффициентов пропорциональности d в соотношениях между электрическими (напряженность электрического поля E , поляризация P) и механическими величинами (механическое напряжение σ , относительная деформация ϵ). Так как механические напряжения могут быть представлены как совокупности шести независимых величин (сжатия/растяжения вдоль трех осей и сдвига в плоскостях, перпендикулярных этим осям), а вектор поляризации имеет три независимые компоненты, то в общем случае может быть 18 разных пьезокоэффициентов.

Феноменологическая теория пьезоэффекта основана на теоретных соотношениях между составляющими векторов P и E и компонентами тензоров напряжений σ и деформации ϵ в кристалле. Для прямого пьезоэффекта

$$P_i = d_{ik} \sigma_{kl}, \quad (9.37)$$

где i меняется от 1 до 3, а k – от 1 до 6; d_{ik} – тензор пьезомодулей, который в матричной форме имеет вид

$$d_{ik} = \begin{vmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{vmatrix}.$$

Величины пьезокоэффициентов сильно различаются для кристаллов разных типов и для разных кристаллографических направлений: от единиц до сотен пикокулон на ньютон (пКН). Веществами с хорошо выраженными пьезоэлектрическими свойствами являются монокристаллы, природные или искусственно выращиваемые (кварц, дигидрофосфаты калия и аммония, сегнетова соль и др.), и поликристаллические твердые растворы, подвергнутые предварительной поляризации в электрическом поле (пьезоэрамки). В табл. 9.11 приведены значения пьезомодулей некоторых пьезоэлектриков.

Таблица 9.11. Основные параметры пьезоэлектрических материалов

Материал	Плотность, 10^3 кг/м ³	Диэлектрическая проницаемость	Пьезомодуль d , пКН
Кварц	2,66	4,5	2,31 (d_{11})
Горшенин	2,9 – 3,2	8,2	3,6 (d_{31}), 1,9 (d_{32})
Сегнетова соль	1,77	4000*	790 (d_{31}), 53 (d_{32})
Геталит марки TE-1	5,3	1500	45 (d_{31}), 100 (d_{32})
Пьезоэрамки на основе пероксид-титаната свинца:			
PZT-3	7,2	2300	125 (d_{31}), 320 (d_{32})
PZT-5	7,5	3400	274 (d_{31}), 590 (d_{32})
Поливинилпирролидон (PVDF)	1,76	11	20 (d_{31})

* Максимальное значение в точке Кюри при $T = 24$ °C.

Пьезоэлектрики – кристаллические диэлектрики, на поверхности которых при изменении температуры возникает электрические заряды. Появление электрических зарядов связано с изменением спонтанной (самопроизвольной) поляризации диэлектрика. Спонтанная поляризация P_0 – результат несоответствия «центров тяжести» положительных и отрицательных зарядов в кристалле. Сама спонтанная поляризация компенсируется в пьезоэлектрике величинами свободных носителей зарядов, протекающих на поверхность образца изнутри и извне. Обычно наблюдают изменение ΔP_0 при быстром изменении температуры ΔT (пьезоэлектрический эффект). Уравнение, связывающее P_0 и T , имеет вид

$$\Delta P_0 = p_i \Delta T,$$

где p_i – пьезоэлектрические коэффициенты, которые можно рассматривать как компоненты вектора $p(p_1, p_2, p_3)$.

Спонтанная поляризация может существовать только при достаточно низкой симметрии кристалла (см. 3.1.1). Иметь зависящую от T спонтанную поляризацию, т.е. быть пьезоэлектриками, могут лишь кристаллы (полярные диэлектрики), в которых есть не изменяющееся при всех преобразованиях симметрии полярное направление, вдоль которого распространяется вектор P_0 .

Изменение поляризации в пьезоэлектрике может происходить под действием механических напряжений, т.е. все пьезоэлектрики являются пьезоэлектриками (но не наоборот). Некоторые пьезоэлектрики обладают сегнетоэлектрическими свойствами (рис. 9.21).



Рис. 9.21. Классификация твердых диэлектриков по признаку полярности

Поскольку все пьезоэлектрики обладают пьезоэлектрическими свойствами, изменение температуры кристалла, приводящее к его тепловому расширению или сжатию, вызовет дополнительную электрическую поляризацию $\Delta P'_0$ и суммарная поляризация кристалла составит

$$\Delta P_0 = \Delta P'_0 + \Delta P''_0 = (p'_1 + p''_1) \Delta T.$$

Здесь p'_1 и p''_1 – соответственно коэффициенты «первичного» и «вторичного» пьезоэлектрического эффекта. Для разных кристаллов соотношение между p'_1 и p''_1 варьируется в широких пределах: вторичный эффект может быть меньше и больше первичного и даже иметь другой знак.

Типичным пьезоэлектриком является турмалин (алюмоборосиликат) – природный или синтетический монокристалл. В нем при изменении температуры на 1 °С возникает электрическое поле $E \sim 400$ В/см. Пьезоэлектрическими свойствами обладают керамические сегнетоэлектрики, поляризуемые в электрическом поле, а также некоторые полимеры (табл. 9.12).

Пьезоэлектрики используют как термоэлектрические преобразователи в приспосабливаемых ИК-излучения, термометрах, видниках.

Таблица 9.12. Пьезоэлектрические коэффициенты кристаллических материалов при $T = 300$ К

Материал	d , $\mu\text{Кл/см}^2/\text{В}$
Туралин	0,4
Сегнетоэлектрические монокристаллы:	
LiTaO ₃	21
LiNbO ₃	4
Pb(Zr _{0,5} Ti _{0,5})O ₃	5
Керамические сегнетоэлектрики:	
BaTiO ₃	23
титан-лавретит сингла PZT-5	6–50
Полимеры:	
поливинилпирролидон (PVP)	1
поливинилпирролидон (PVDF)	4

Сегнетоэлектрики – кристаллические диэлектрики, обладающие в определенном интервале температур спонтанной поляризацией, а также нелинейной зависимостью поляризации от напряженности приложенного электрического поля. Сегнетоэлектрики получили свое название от *сезонной соли* $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – минерала, у которого впервые в 1920 г. французским аптекарем Э. Сегнетом (E. Seignette) были обнаружены сегнетоэлектрические свойства.

Обычно сегнетоэлектрики не являются однородно поляризованными кристаллами, а состоят из *доменов* – областей с различными направлениями поляризации. Результирующий электрический дипольный момент образца практически равен нулю. Равновесная доменная структура отвечает минимуму свободной энергии кристалла. Число доменов в кристалле, ориентация их спонтанной поляризации зависит от симметрии кристалла.

Под действием внешнего электрического поля E доменные границы смещаются так, что объемы доменов, поляризованных по полю, увеличиваются за счет доменов, поляризованных против поля.

В сильном поле кристаллический образец становится однодоменным. Зависимость поляризации P от напряженности электрического поля E нелинейна и имеет вид петли гистерезиса (рис. 9.22). Остаточная поляризация и коэрцитивная сила зависят от природы диэлектрика и определяются факторами, влияющими на движение доменных стенок: размером кристаллитов, наличием примесей и дефектов. При нагревании сегнетоэлектриков спонтанная поляризация исчезает при определенной температуре T_C , называемой *точкой Кюри*. В этой точке происходит фазовый переход из полярного со-



Рис. 9.22. Петля гистерезиса сегнетоэлектрика. P_1 – максимальная поляризация, P_{max} – максимальная поляризация, P_{min} – минимальная поляризация, E_C – коэрцитивная сила

стояния (поляриная фаза) в неполярное (параэлектрическая фаза). У сегнетоэлектриков могут существовать две точки Кюри: T_{C1} и T_{C2} . При $T > T_{C1}$ вещество является параэлектриком, т.е. диэлектриком с нелинейной безгистерезисной зависимостью $P(E)$. При охлаждении до T_{C1} происходит переход вещества в упорядоченное сегнетоэлектрическое состояние, а ниже T_{C2} вновь возникает параэлектрическое состояние кристалла. В разных сегнетоэлектриках T_C сильно различаются (табл. 9.13).

Таблица 9.13. Характеристики некоторых сегнетоэлектриков

Вещество	Формула	Температура фазового перехода T_C , °C	Поляризация насыщения P_0 мкКл/см ²
Титанат бария	BaTiO ₃	133	25
Сегнетовы соли	KNaC ₄ H ₄ O ₆ · 4H ₂ O	-18; +24	0,25
Дигидрофосфат лития	LiH ₂ PO ₄	-150	5,1
Никобат лития	LiNbO ₃	1230	50
Фторборат ванадия	(NH ₄) ₂ BFeF ₄	-97	0,15
Малахит гидратован	Gd ₂ (MoO ₄) ₃	150	0,18
Сульфат аммония	(NH ₄) ₂ SO ₄	-49	0,45

Сильная температурная зависимость характерна для диэлектрической проницаемости, пьезоэлектрических и пироэлектрических констант сегнетоэлектриков. С приближением к точке Кюри диэлектрическая проницаемость ϵ резко возрастает. Выше точки Кюри зависимость $\epsilon(T)$ у большинства сегнетоэлектриков имеет вид $\epsilon = B/(T - T_C)$, где B – константа вещества (таким Кюри–Вейсса для сегнетоэлектриков).

Сегнетоэлектрические материалы (монокристаллы, керамика, пленки) с большими значениями ϵ применяют в конденсаторах. Резкое изменение проводимости некоторых сегнетоэлектриков вблизи точки фазового перехода используют для контроля и измерения температуры. Большая величина пироэлектрических констант позволяет использовать сегнетоэлектрики в детекторах электромагнитного излучения. Благодаря сильной зависимости ϵ от E сегнетоэлектрики применяют в нелинейных конденсаторах (варикапах).

9.5.3. Электреты

По определению Г. Сесслера (G.M. Sessler – немецкий физик, один из основателей теории электретного состояния конденсированных тел) электрет – это образец из диэлектрика, обладающий квазистационарным электрическим зарядом. Термин «квазистационарный» означает, что постоянные времени, характеризующие разряд электрета, значительно превосходят интервалы времени, в течение которых изучается электрет.

Электрет электрета может складываться из «реальных» зарядов и «истинной» поляризации. Истинная поляризация обычно обусловлена заморажи-

ванием ориентированных электрических диполей, а *реальные заряды* образуют слои закачанных положительных и отрицательных ионов/электронов, часто располагающихся на противоположных поверхностях образца или вблизи них. Зарядами электрета могут оказаться также носители, смещенные в пределах молекулярных или доменных структур, из которых состоит диэлектрик. В этом случае электризация носит черты истинной дипольной поляризации. Если смещение зарядов происходит в пределах каждого из доменов к его границам, то такую поляризацию называют *поляризацией Максвелла–Вагнера*. Ее обнаружили в 1865 г. английский физик Дж. Максвелл и немецкий физик К. Вагнер (K. Wagner).

Электрет, не закрытый металлическими электродами, может создавать в окружающем пространстве электростатическое поле. В большинстве случаев суммарный заряд электрета равен или близок к нулю, поэтому обычно электростатическое поле обусловлено не наличием нескомпенсированного заряда, а лишь разделением различных по знаку зарядов. Так будет, если подпозитивные и реальные заряды не компенсируют друг друга в каждой точке диэлектрика. Такой электрет можно считать электростатическим аналогом магнита, хотя, конечно, электрические свойства могут быть обусловлены не только наличием диполей, но и присутствием зарядов одного знака. Существование в пространстве поля электрета и аналогично с постоянными магнитами часто используют в качестве признаков понятия электрета.

Существует несколько способов получения электретов (рис. 9.23). Стабильные электреты получают, нагревая, а затем охлаждая диэлектрик в сильном электрическом поле (*тепмоэлектреты*, рис. 9.24), освещая его в сильном электрическом поле (*фотоэлектреты*), облучая радиоактивным излучением (*радиоэлектреты*), поляризуя в сильном электрическом поле без нагрева (*холодоэлектреты*) или в магнитном поле (*магнитоэлектреты*), механической деформацией (*механоэлектреты*), трением (*трибоэлектреты*), действием поля коронного разряда (*коронноэлектреты*), поляризацией полимеров в контакте с электродами из разнородных металлов (*металлополимерные электреты*). Электретный эффект присущ монокристаллическим неорганическим диэлектрикам (щелочно-галогенные монокристаллы, корунд, рутил), неорганическим поликристаллическим диэлектрикам (таблетки щелочно-земельных металлов, ультрафарфор, керамические диэлектрики), полимерам (полиэтрафторэтилен, полиметилметакрилат, поливинилхлорид, поливинилпирролидон и др.), тканям животного организма (*биоэлектреты*). Электреты можно получить практически из всех диэлектриков, а электретный эффект – такое же общее физическое явление, как поляризация и проводимость. Для возникновения электретного состояния необходимо, чтобы твердое тело содержало достаточно глубокие уровни захвата электронов и достаточно глубокие потенциальные ямы для ионов и дипольных молекул, а также имело бы не очень большую электропроводность (не больше $\sim 10^8 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$).

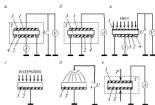
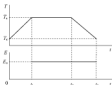


Рис. 9.23. Принципиальные схемы источников зонстремки и термоэлектриков, б - металлодиэлектриков, в - фотоэлектриков; г - радиоэлектриков; д - радиодиэлектриков; е - микроволновых (1, 2 - излучатели, 3 - диэлектрический детектор, 4 - экраны волн); U - источник напряжения; А - амперметр тока; V - вольтметр; P - датчики; X - термистор



Рис. 9.24. Тепловой режим поляризации при генерации термоэлектриков: T_0 - температура поляризации; T_1 - комнатная температура; E_0 - напряженность поляризуемого поля; i_0 - арктик поляризации; i_1 - ток в начале охлаждения образца; λ - длина поляризации; λ_0 и λ_1 - арктик поляризации



Возникновение зонстремного состояния в диэлектриках связано с дипольной поляризацией, смещением зарядов внутри молекул или доменных структур, образованием пространственного или поверхностного заряда.

В зависимости от того, совпадает ли знак заряда на поверхности электрета с полярностью поляризующего электрета или противоположен ему, различают гомо- и гетерозаряды. Соответственно электреты получили названия гомозаряженных и гетерозаряженных (рис. 9.25). Гетерозаряд возникает в диэлектрике вследствие ориентации диполей, полярной (или электронной) поляризации молекул, а также смещения носителей заряда в объеме образца.

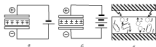


Рис. 9.25. Гетерозарядный (а) и гомозарядный (б) конденсаторы; \oplus – вид зарядов в конденсаторе; 1 – ориентированные и ориентированные диполи; 2 – свободные заряды; 3 – носители зарядов

Это обуславливает формирование пространственного заряда вследствие локализации положительных зарядов у катода, отрицательных – у анода.

Гомозаряд формируется при инжекции носителей заряда из электродов в поверхностный слой диэлектрического образца.

Для электретов характерно объемное распределение заряда: гетерозаряд, как правило, равномерно распределен в образце; гомозаряд сконцентрирован в поверхностных слоях, прилегающих к электродам (рис. 9.26).

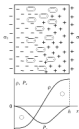


Рис. 9.26. Распределение заряда в электретной пластине: ρ – плотность объемного заряда; σ_1 – остаточная поляризация; σ_1 и σ_2 – плотности поверхностных зарядов с обеих сторон пластины; δ – толщина

Суммарный заряд в расчете на единицу площади электрода $q = Q/S$ связан со значениями σ и ρ формулой

$$q = \sigma_1 + \sigma_2 + \int_0^{\delta} \rho dx.$$

Согласно современной феноменологической теории электретов, эффективная поверхностная плотность заряда $\sigma_{\text{эф}}$ складывается из двух

компонентов – свободного заряда σ_f (гомозаряд) и остаточной поляризации P_2 (гетерозаряд):

$$\sigma_{\text{эф}}(t) = \sigma_f(t) - P_2(t). \quad (9.38)$$

В отличие от «истинной» поверхностной плотности заряда, которая определяет величину заряда на поверхности электрета, $\sigma_{\text{эф}}$ характеризует не только поверхностный заряд, но и распределение объемного заряда ρ . Эффективная поверхностная плотность заряда эквивалентна электрической разности потенциалов U , на пластине толщиной h :

$$U = \int_0^h E(x) dx = \frac{1}{\epsilon} \left[\frac{\sigma_f - \sigma_1}{2} h + \int_0^h \rho \left(x - \frac{h}{2} \right) dx + \int_0^h P_2 dx \right], \quad (9.39)$$

где ϵ – диэлектрическая проницаемость материала электрета. В табл. 9.14 приведены режимы изготовления и начальные плотности заряда для некоторых видов электретов.

Таблица 9.14. Режимы изготовления и заряды электретов

Материал электрета	Толщина образц., мм	T_p , °C	t_p , мин	E_p , кВ/см	$\sigma_{\text{эф}}$, нКл/см ²
Триглицераты					
MgTiO ₃	1,000	300	480	50–80	8–15
CaF ₂	1,300	190	300	18	до 50
Поливинилхлорид	0,400	70–130	6	18	до 5
Полиэстерол	0,025	128	30	38	5–7
Полиамид-6	1,600	208	80	25	5
Метилметакрилатные электреты (электреты Сп-40)					
Полиметилметакрилат	0,2	134	65	–	15
Полиэстерол	0,3	140	85	–	7
Полиамид-6	0,5	229	80	–	8
Резорцинотерпены					
Баростойкое стекло ¹	17,5	20	–	–	до 80
Карнаубский воск ¹	2,0	20	–	5	до 40
Полиэтилентерифтали ¹	0,01	20	–	–	до 140
Полиэтилентерифталин ¹	0,01	20	–	35	88
Метилметакрилат					
Поликарбонат ⁴	0,7	190	60	–	4,15
Полиэтилентерифталин ⁴	0,7	190	60	–	1,20

¹Облучение электронным пучком с энергией 2 МэВ. ²Облучение от источника ⁶⁰Co (длина 30 Гр.). ³Облучение от источника ⁶⁰Co (длина 300 Гр.). ⁴Давление 10 МПа.

Со временем заряд электретов уменьшается. Анализ экспериментальных данных позволил выделить три вида спада заряда во времени (рис. 9.27): гетерозаряд электрета с течением времени уменьшается до ну-

ля или какой-то постоянной величины (кривая 1); гетерозаряд спадает до нуля, переходит в гомозаряд, величина которого проходит через максимум (по абсолютной величине) и стабилизируется (2); гомозаряд проходит через максимум и затем мало изменяется (3).



Рис. 9.27. Зависимость гетеро- и гомозаряда после поляризации диэлектрика

Экспериментально установлено, что для диэлектриков с невысокой диэлектрической проницаемостью вид зависимости по рис. 9.27 определяется величиной поляризующего поля. Если $E_0 < 5$ кВ/см, изменение заряда электрета описывается преимущественно зависимостью 1. При $E_0 > 10$ кВ/см образуется в основном гомозаряд (3). В промежутке между этими значениями E_0 возможно изменение знака заряда (2).

При комнатной температуре стабильность заряда электретов, хранящихся в атмосферных условиях, достаточно высока. Например, у электрета из политетрафторэтилена время релаксации заряда составляет сотни лет. С ростом температуры заряд и время релаксации экспоненциально уменьшаются. Релаксацию заряда электрета ускоряют также повышенная влажность окружающей среды, действие ионизирующей радиации и т.п.

Электреты применяют как источники постоянного электрического поля (электретные микрофоны и телефоны, вибродатчики, генераторы слабых сигналов, электрометры и др.), а также как чувствительные преобразователи в дозиметрах и заманивающих устройствах. Электреты используют для изготовления барометров, гиометров и газовых фильтров. Фотоэлектреты применяют в электрофотографии.

Основной метод изучения электретов — электрето-термический анализ (ЭТА) — основан на измерении тока термостимулированной деполаризации (ТСД) электретного образца. Зависимость тока ТСД от температуры представляет собой спектр термостимулированных токов (ТСТ), поэтому метод ЭТА имеет еще одно название — термоактивационная токовая спектроскопия.

Сущность метода ЭТА заключается в следующем. Электретный образец помещают между двумя электродами, замкнутыми на измерительный прибор, и нагревают с постоянной скоростью. В результате разоригинации диполей и высвобождения зарядов из энергетических ловушек на электродах индуцируются заряды противоположного знака и по цепи течет ток (рис. 9.28, а). Спектр ТСТ зависит от природы диэлектрика, условий его

возбуждения и скорости роста температуры, наличия или отсутствия воздушного зазора между измерительным электродом и поверхностью электрета. Если деноминация электрета происходит с различными временными релаксациями дипольных групп или свободных зарядов, то каждому релаксационному процессу соответствует максимум тока ТСД (рис. 9.28, б). Поэтому, измеряя ток ТСД равномерно нагреваемого поляризованного образца, можно по числу пиков ТСТ и их положению на температурной шкале определить количество и вид поляризационных механизмов, ответственных за электрическое состояние.

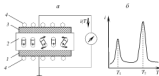


Рис. 9.28. Схема регистрации термогенерируемого тока (а) и характерный вид спектра ТСТ электрета с двумя температурами (T_1 и T_2) возбуждения носителей зарядов из уровней 1) и 2) — электрета; 3 — электрета; 4 — ионизирующий заряд

Наиболее информативен метод ЭТА при исследовании полимеров. Он позволяет получить информацию о подвижности макромолекул, определить пространственное распределение зарядов, величину гетеро- и гомозарядов, параметры электрически активных дефектов (концентрацию, энергию активации и т.д.), являющихся ловушками для носителей заряда. Достоинства метода — высокая чувствительность и разрешающая способность, а также возможность зарегистрировать релаксационные процессы, связанные с фазовыми переходами. Метод ЭТА не ограничивается только исследованием электретов. В настоящее время он признан одним из высокоинформативных спектроскопических методов изучения электрических явлений в полупроводниках, элементах интегральных схем, а также в биологических объектах.

9.6. Гальваномагнитные явления

Электрические свойства проводников могут существенно изменяться под действием внешнего магнитного поля. Совокупность кинетических явлений, возникающих под действием магнитного поля в проводниках и полупроводниках, по которым течет электрический ток, называют гальваномагнитными явлениями.

Наиболее существенны *поперечные* гальваномагнитные явления, когда магнитное поле \mathbf{H} перпендикулярно вектору плотности тока \mathbf{j} . Это эффект Холла (возникновение э.д.с. Холла) и магниторезистивный эффект, или магнетосопротивление (изменение удельного электрического сопротивления ρ проводника в поле \mathbf{H}). Природа гальваномагнитных явлений связана с влиянием магнитного поля на траектории движения носителей заряда (электронов проводимости или дырок). При $\mathbf{H} = 0$ электрон между столкновениями с фононами или дефектами кристаллической решетки движется прямолинейно, при $\mathbf{H} \neq 0$ его путь искривляется. Причина искривления траектории – действие на электрон силы Лоренца. Грубой оценкой кривизны траектории может служить ларморовский радиус (назван по имени английского физика Дж. Лармора, J. Larmor) $r_L = pc / (eH)$, где e и p – заряд и импульс электрона, c – скорость света в вакууме. Мераю кривизны магнитного поля на движение носителей заряда является отношение длины l свободного пробега носителей к радиусу кривизны r_L . Критерием служит величина $H_0 = c\rho/e l$, при которой $r_L = l$, разделяющая магнитные поля на слабые ($H \ll H_0$) и сильные ($H \gg H_0$). При комнатной температуре для металлов $H_0 = 10^7$ – 10^8 кА/м, для сплох проводящих полупроводников $H_0 = 10^7$ – 10^8 кА/м. С понижением температуры l увеличивается, соответственно H_0 уменьшается. Это позволяет, используя обычные магнитные поля (до 10^3 кА/м), осуществлять условие $H \gg H_0$ при низких температурах.

9.6.1. Эффект Холла

Эффект Холла открыт в 1879 г. американским физиком Э.Г. Холлом (E.H. Hall) в тонких пластинках золота. Он заключается в возникновении в твердом проводнике с током плотностью \mathbf{j} , помещенном в магнитное поле \mathbf{H} , электрического поля в направлении, перпендикулярном \mathbf{H} и \mathbf{j} .

Для наблюдения эффекта Холла прямоугольную пластинку длиной l , шириной b и толщиной d , вдоль которой течет ток $I = jbd$, помещают в магнитное поле, вектор которого \mathbf{H} перпендикулярен ее плоскости (рис. 9.29).

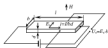


Рис. 9.29. Возникновение э.д.с. Холла в проводнике с током

Между электродами, расположенными на боковых гранях пластинки, возникает э.д.с. Холла:

$$U_H = E_H b = RH j b = RH Id, \quad (9.40)$$

где E_H – напряженность поля Холла; R – постоянная Холла, основная количественная характеристика эффекта Холла. Знак R положительный, если векторы j , H и E_H образуют правую систему координат, и отрицательный в левой системе координат.

Эффект Холла объясняется взаимодействием носителей заряда (электронов проводимости и дырок) с магнитным полем. В магнитном поле на электроны действует сила Лоренца $F = e[Hv]$, где $v = j/ne$ – средняя скорость направленного движения носителей в электрическом поле, n и e – концентрация и заряд носителей. Под действием этой силы частицы отклоняются в направлении, перпендикулярном j и H . В результате на боковой грани пластины происходит накопление зарядов и возникает поле Холла. В свою очередь поле Холла действует на распределение носителей заряда и уравновешивает силу Лоренца. Из условия равновесия сил $eEv = eHv$ определяют постоянную Холла:

$$R = \frac{1}{ne}. \quad (9.41, a)$$

Знак R совпадает со знаком вектора плотности тока. Для металлов, у которых $n \sim 10^{23} \text{ см}^{-3}$, $R \sim 10^{-11} \text{ см}^3/\text{К}$; для полупроводников $R \sim 10^7 \text{ см}^3/\text{К}$.

В электропроводности полупроводников участвуют одновременно электроны проводимости и дырки. Поэтому постоянная Холла выражается через проводимости проводника, обусловленные переносом электронов γ_e и дырок γ_h , и их концентрации n_e и n_h этих носителей. В области сильных магнитных полей выражение для постоянной Холла имеет простой вид:

$$R = \frac{1}{e} \frac{1}{n_e - n_h}. \quad (9.41, б)$$

В ферромагнетиках (см. 10.3.3) электроны подвергаются совместному действию внешнего магнитного поля и поля магнитных доменов. В этом случае наблюдают так называемый *ферромагнитный эффект Холла*, который характеризуют обыкновенной и аномальной постоянными Холла.

Эффект Холла используют для изучения энергетического спектра носителей заряда в металлах и полупроводниках, определения концентрации и знака носителей, что позволяет судить о количестве примесей в полупроводниках. Эффект Холла применяют в электронике, автоматике, измерительной и вычислительной технике (датчики Холла).

9.6.2. Магниторезистивный эффект

Изменение электрического сопротивления твердых проводников под действием внешнего магнитного поля называют магниторезистивным эффектом, или магнетосопротивлением. Различают поперечный магниторезистивный

эффект, при котором электрический ток течет перпендикулярно магнитному полю ($j \perp H$), и продольный ($j \parallel H$). Причина магнеторезистивного эффекта – искривление траекторий движения носителей тока в магнитном поле (см. 9.6.1).

Относительное поперечное изменение магнетосопротивления $(\Delta\rho/\rho)_\perp$ при комнатных температурах мало: у хороших металлов $(\Delta\rho/\rho)_\perp = 10^{-4}$ при $H = 10^3$ кА/м. Исключение составляет висмут, у которого $(\Delta\rho/\rho)_\perp = 2$ при $H = 2.4 \cdot 10^3$ кА/м. Это позволяет использовать его для изготовления чувствительных элементов, применяемых в магнитометрах. У полупроводников $(\Delta\rho/\rho)_\perp = (10^{-2} - 10)$ и существенно зависит от концентрации примесей и температуры.

Понижение температуры и увеличение напряженности магнитного поля приводит к росту $(\Delta\rho/\rho)_\perp$. Советский физик П.Л. Капица (лауреат Нобелевской премии, один из основателей физики низких температур и физики сильных магнитных полей) в 1927 г., используя магнитные поля напряженностью в несколько десятков тысяч кА/м при температуре жидкого азота, обнаружил у большого числа металлов линейную зависимость $(\Delta\rho/\rho)_\perp$ от H в широком интервале напряженностей поля (закон Капицы). В слабых полях $(\Delta\rho/\rho)_\perp$ пропорционально H^2 . Коэффициент пропорциональности обычно положителен, т.е. сопротивление растет с увеличением поля. Исключение составляют некоторые металлы (Au, Ag, Cu, Al, Zn и сплавы на их основе), у которых при понижении температуры удельное сопротивление ρ проходит через минимум при так называемой температуре Кондо T_K (рис. 9.30), а затем возрастает, приближаясь к конечному пределу ρ_0 (эффект Кондо, 1964 г., J. Condo – английский физик).



Рис. 9.30. Температурная зависимость удельного сопротивления сплава LaCuAl.

Причина эффекта Кондо – присутствие в металле примесных атомов переходных или редкоземельных элементов с незаполненными электронными оболочками, обладающими отличным от нуля магнитным моментом (парамагнетик, см. 10.3.2). Рост удельного сопротивления при понижении температуры ниже T_K прекращается, когда начинается упорядочение

ориентации спинов примесных атомов, т.е. возникает ферромагнетизм или антиферромагнетизм (10.3.3).

Магниторезистивный эффект используют для исследования электронного энергетического спектра и механизма рассеяния носителей тока в проводниках, а также для измерения магнитных полей (см. 13.5.3).

9.7. Сверхпроводимость

Свойство многих проводников, состоящее в том, что их электрическое сопротивление скачком падает до нуля при охлаждении ниже определенной критической температуры T_c , характерной для данного вещества, называют сверхпроводимостью.

9.7.1. Эксперимент и модели

Сквозьобразное исчезновение сопротивления ртути при $T_c = 4,15$ К впервые наблюдал голландский физик Х. Камерлинг-Оннес в 1911 г. Как выяснилось впоследствии, сверхпроводящее состояние при низких температурах свойственно примерно половине металлических элементов, большому числу металлических соединений, ряду полупроводников и оксидов. В настоящее время сверхпроводимость обнаружена у огромного числа сплавов и соединений. Измеренные значения T_c для металлов лежат в интервале температур от нескольких тысячных долей Кельвина до 10 К. Долгое время самым высокотемпературным сверхпроводником ($T_c = 23,4$ К) считали сплав NbGe. В 1986–1988 гг. сверхпроводящий переход при $T_c = 120$ К был обнаружен в оксидных системах типа $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_2O_x$. К 2000 г. в литературе появились сообщения об обнаружении сверхпроводников с $T_c = 180$ и даже 240 К.

Величина сопротивления металла в сверхпроводящем состоянии меньше 10^{29} Ом·см (для сравнения сопротивление не сверхпроводящих чистых образцов Cu или Ag составляет около 10^7 Ом·см при температуре жидкого гелия). Сверхпроводящее состояние – особое физическое состояние вещества, не соответствующее модели «идеального» проводника с исчезающе малым сопротивлением (рис. 9.31).

В 1933 г. немецкие физики Ф.В. Мейснер (F.W. Meißner) и Р. Оксенфельд (R. Ochsenfeld) на образцах олова и свинца установили, что слабое магнитное поле не проникает в глубь сверхпроводника, т.е. при $T < T_c$ магнитный поток «выталкивается» из проводника. Таким образом, было показано, что в сверхпроводящем состоянии проводника становится идеальным диэлектриком (см. 10.3.1). Идеальный



Рис. 9.31. Оказание влияния температуры на сопротивление «идеального» металла (1) и исчезновение сопротивления при низких температурах у сверхпроводника (2)

диамагнетизм присущ всем сверхпроводникам при $T < T_c$. Явление, заключающееся в том, что внутри сверхпроводника магнитная индукция равна нулю, получило название эффекта Мейснера.

Исчезновение магнитного поля внутри сверхпроводника при его охлаждении ниже T_c во внешнем магнитном поле связано с появлением в образце поверхностных токов, которые создают внутри него магнитное поле, равное по величине и противоположное по знаку внешнему полю. Результатом является полная компенсация магнитного поля внутри образца. Магнитное поле проникает только в тонкий ($\sim 10^{-3}$ – 10^{-6} см) поверхностный слой сверхпроводника. Именно в этом слое текут поверхностные экранирующие токи, а также токи, создаваемые внешним источником.

«Выталкивание» магнитного поля из сверхпроводника наблюдается только в слабых полях. Сверхпроводящее состояние разрушается, если напряженность внешнего магнитного поля превышает некоторую величину H_c , называемую критическим магнитным полем. Эта величина уменьшается от значения H_{c0} при $T = 0$ К до нуля при $T = T_c$ (рис. 9.32, а).

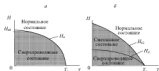


Рис. 9.32. Зависимость критического магнитного поля от температуры сверхпроводника 1-го (а) и 2-го (б) рода

Экспериментально установлено, что напряженность критического магнитного поля сверхпроводников уменьшается с ростом температуры в соответствии с выражением

$$H_c(T) = H_{c0} \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]. \quad (9.42)$$

Значения H_{c0} для металлических сверхпроводников лежат в интервале от нескольких десятых до нескольких единиц ампер на метр.

В достаточно сильных магнитных полях свойства сверхпроводников не однозначны, поэтому их подразделяют на две группы – сверхпроводники 1-го и 2-го рода.

В сверхпроводниках 1-го рода магнитное поле не проникает до тех пор, пока его напряженность не превысит критическое значение $H_c(T)$. При $H > H_c$ весь образец возвращается в нормальное (несверхпроводящее) состояние и магнитное поле проникает в него (рис. 9.33, а). В сверхпроводниках 2-го рода существуют два критических поля: $H_{c1}(T)$ и $H_{c2}(T)$ (рис. 9.32, б). При напряженности поля, меньшей нижнего критического значения H_{c1} , магнитный поток не проникает в образец. Если магнитное поле превышает верхнее критическое значение H_{c2} , образец переходит в нормальное состояние и поле полностью проникает в образец. В интервале полей $H_{c1} < H < H_{c2}$ возникает так называемое смешанное состояние, для которого характерно частичное проникновение магнитного потока в образец (рис. 9.33, б). В образце образуется сложная структура из чередующихся нормальных и сверхпроводящих областей.

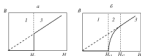


Рис. 9.33 Зависимость магнитной индукции B внутри сверхпроводника 1-го рода (а) и 2-го рода (б) от напряженности H внешнего магнитного поля: 1 – сверхпроводящее состояние; 2 – смешанное; 3 – нормальное

Природа сверхпроводимости была выяснена в 1957 г. (лишь через 46 лет после открытия этого явления) американским физиком-теоретиком Л. Купером. Согласно эффекту Купера, к сверхпроводимости металла приводит объединение электронов проводимости в пары. На основе этого эффекта в 1957 г. Дж. Бардин, Л. Купер и Дж. Шриффер сформулировали микроскопическую теорию сверхпроводимости (модель БКШ). За ее создание они в 1972 г. были удостоены Нобелевской премии.

Согласно эффекту Купера, два электрона с противоположными спинами в результате притяжения, вызванного колебаниями кристаллической решетки (т.е. обмениваясь фотонами), могут образовывать связанное состояние – куперовскую пару. Заряд такой пары (квазичастица) равен $2e$, ее спин равен нулю, т.е. является целочисленным, поэтому куперовскую пару относят к бозонам. Бозоны в отличие от фермионов, могут находиться в состоянии с одним и тем же импульсом (или энергией). При достаточно низкой температуре происходит фазовый переход квантового газа, состоящего из бозонов, в состояние с нулевым импульсом, т.е. в конденсатное. Плавление такого конденсата приводит к сверхтекучести сис-

темы (например, жидкого гелия ^4He). Сверхпроводимость имеет родственную природу со сверхтекучестью и представляет собой «сверхтекучесть» куперовских электронных пар, образовавшихся в металле.

Сверхпроводники 1-го рода утрачивают сверхпроводимость скачком (фазовый переход 1-го рода) при достижении соответствующей данному магнитному полю критической температуры $T_c(H)$ либо при повышении напряженности внешнего поля до критического значения $H_c(T)$. Критическое поле имеет простое термодинамическое истолкование: оно определяет разность удельных (на единицу объема) свободных энергий (см. 6.1.4) сверхпроводящей ψ_s и нормальной ψ_n фаз:

$$\psi_n - \psi_s = H_c^2 / 8\pi. \quad (9.43)$$

По измеренной зависимости $H_c(T)$ с помощью формулы (9.43) могут быть рассчитаны все термодинамические характеристики сверхпроводника 1-го рода, в частности удельная теплота фазового перехода в сверхпроводящее состояние:

$$Q = T(S_n - S_s) = -T \frac{\partial(\psi_n - \psi_s)}{\partial T} = -T \frac{H_c}{4\pi} \frac{\partial H_c}{\partial T},$$

где S_n и S_s — удельные энтропии соответствующих фаз. Скачок удельной теплоемкости при $T = T_c$ равен

$$\Delta C = C_n - C_s = \frac{T_c}{4\pi} \left(\frac{\partial H_c}{\partial T} \right)^2.$$

Согласно модели БКШ, критическое поле связано с критической температурой соотношением

$$H_{c0} = 1,4 \Pi_c \sqrt{p_F^2 / (v_F M^2)}$$

(где p_F и v_F — импульс и скорость электрона вблизи уровня Ферми), а его температурная зависимость в предельных случаях имеет вид:

$$H_c(T) = H_{c0} \begin{cases} 1 - 1,06(T/T_c)^2, & T \ll T_c; \\ 1,73(1 - T/T_c), & T_c - T \ll T_c. \end{cases}$$

Обе последние формулы близки к эмпирическому соотношению (9.42), которое хорошо описывает экспериментальные данные (рис. 9.32, а).

Сила притяжения между электронами, приводящая к образованию куперовских пар, зависит от многих факторов. Тем не менее у всех известных сверхпроводников эти силы определяются взаимодействием электронов с фононами. Развитие теории сверхпроводимости стимулировало по-

неси других механизмов реализации этого явления в конденсированных телах. Особое внимание уделено так называемым интенидным, слоистым и ступенчатым структурам, обладающим высокой проводимостью, в которых можно ожидать более интенсивного прижатия между сверхпроводниками, чем в обычных сверхпроводниках, а следовательно, и более высокой температуры перехода в сверхпроводящее состояние.

Практическое применение сверхпроводимости непрерывно расширяется. На использовании свойств сверхпроводников основан принцип действия сверхпроводящих магнитов, магнитометров, резонаторов, элементов ЭВМ и др. Перспективы применения эффекта сверхпроводимости связаны с разработкой высокотемпературных сверхпроводников ($T_c \sim 300\text{K}$), которые могли бы совершить переворот в технике.

9.7.2. Эффект Джозефсона

Протекание сверхпроводящего тока возможно через тонкий слой диэлектрика, разделяющий два сверхпроводника (так называемый джозефсоновский контакт). Этот эффект, предсказанный английским физиком нобелевским лауреатом (1973 г.) Б. Джозефсоном (B. Josephson) в 1962 г., был экспериментально обнаружен в 1963 г. Электроны проводимости проходят через диэлектрик (например, пленку оксида металла толщиной порядка 10^{-8} м) благодаря туннельному эффекту. Если ток через контакт не превышает критического значения I_c , то падение напряжения на контакте отсутствует (*стационарный эффект Джозефсона*). Если пропускать ток, больший критического, то на контакте возникает падение напряжения и он излучает электромагнитные волны (*нестационарный эффект Джозефсона*). Частота излучения ν связана с падением напряжения U соотношением

$$\nu = 2eU / h, \quad (9.44)$$

где e – заряд электрона; h – постоянная Планка. Излучение вызвано тем, что куперовские пары, создающие сверхпроводящий ток, при переходе через контакт Джозефсона приобретают избыточную по отношению к основному состоянию энергию $2eU$. Единственная возможность для пары электронов вернуться в основное состояние – это излучить квант электромагнитной энергии $h\nu = 2eU$. Таким образом, переменное электромагнитное поле, а значит, и переменный ток через контакт возникают под действием постоянного электрического поля (приложенного напряжения U).

Согласно модели БКШ, куперовские пары электронов характеризуются одной волновой функцией, фаза φ которой плавно меняется. Иными словами, имеет место фазовая когерентность сверхпроводящих электронов (колебания называются когерентными, если разность их фаз остается постоянной или закономерно изменяется во времени и при сложении коле-

байшей определяет амплитуду суммарного колебания). При прохождении сверхпроводящих электронов через несверхпроводящую диэлектрическую прослойку фазовая когерентность частично нарушается и проводится скачок фазы $\delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1$, где φ_2 и φ_1 – фазы волновой функции в сверхпроводниках по обе стороны от прослойки. Согласно квантово-механическим представлениям, ток, протекающий через прослойку, должен быть пропорционален разности фаз:

$$I = I_c \sin \delta\varphi, \quad (9.45)$$

Экспериментальное обнаружение этого тока доказывает, что в природе существуют макроскопические явления, непосредственно определяемые фазой волновой функции электрона. Из формулы (9.45) видно, что ток через джозефсоновский контакт не может превысить I_c .

Величина I_c и механизм прохождения электронов через прослойку зависит от электрических свойств материала прослойки (диэлектрик, полупроводник, металл в нормальном состоянии). Типичный пример джозефсоновского контакта – атомарный контак, состоящий из двух металлических электродов – одинаковых или различ-

ных пленочных сверхпроводников, разделенных очень тонким слоем ($\sim 10 - 20 \text{ \AA}$) диэлектрика, например оксидом металла одного из электродов.

На рис. 9.34 приведена типичная вольт-амперная характеристика туннельного контакта одинаковых сверхпроводников. При $I = I_c$ происходит переход из стационарного в нестационарный режим. При последующем увеличении тока нестационарный режим может сохраняться даже при величинах тока, значительно меньших критического, т.е. в туннельном контакте проявляется гистерезис.

При нестационарном эффекте Джозефсона разность фаз на контакте зависит от времени:

$$\hbar \frac{d\delta\varphi}{dt} = 2eU, \quad (9.46)$$

Уравнение (9.46) является следствием уравнения Шрёдингера для волновой функции пары сверхпроводящих электронов при наличии постоянного потенциала U (см. 5.1.2) и не связано с существованием прослойки между двумя сверхпроводниками, т.е. носит общий характер. Соотношения (9.44) и (9.46) называют соотношениями Джозефсона.



Рис. 9.34 Вольт-амперная характеристика туннельного контакта Sn-Sn при температуре 1,4 К. Прослойка – пленка оксида свинца; среднее полезна сверхпроводящее состояние

Кроме туннельного контакта эффект Джозефсона наблюдается в структурах, где между сверхпроводниками находится тонкий слой полупроводника или металла в нормальном состоянии. Такие системы, как и джозефсоновский контакт, называют *слабосвязанными сверхпроводниками*.

Эффект Джозефсона подтверждает основную концепцию современной теории сверхпроводимости – наличие единой волновой функции и фазовой когерентности спаренных электронов в сверхпроводящем состоянии. Благодаря относительной простоте и доступности эксперимента этот эффект представляет собой одну из уникальных возможностей изучать проявления квантовых свойств микромира в макроскопическом масштабе.

Эффект Джозефсона используют в критических приборах, в частности в сверхпроводящих квантовых интерферометрах – *squidax* (от англ. аббревиатуры SQUID – Superconducting Quantum Interference Device). С помощью скиндов могут быть измерены предельно малые величины напряженности магнитного поля – 10^{-12} А/м, тока – 10^{-10} А, напряжения – 10^{-15} В. Джозефсоновские контакты применяют в качестве генераторов и детекторов излучения СВЧ-диапазона. На основе скиндов разрабатываются быстродействующие элементы памяти, логические устройства компьютеров и другие электронные приборы нового поколения.

Электрические свойства являются фундаментальной характеристикой конденсированных сред. Их изучение постоянно находится в фокусе внимания классической физики и квантовой механики с момента их становления. Несмотря на это, физики до сих пор не достигли исчерывающего понимания механизмов электрических явлений в конденсированных телах. Приведенные в этой главе данные свидетельствуют о том, что для изучения электрических свойств вещества во все времена применялись самые изощренные теории, методы и модели, соответствующие переднему краю физической науки. Эти усилия оказались оправданными, поскольку достижения в области физики электричества имеют глубокое и далеко идущее последствие. Изучение электрических свойств конденсированных сред усложнило понимание строения материи, биологических процессов, методов лечения болезней. Использование электрической энергии и различные электронные средства связи кардинально изменили образ жизни общества.

Глава 10

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

Магнетизм – общее название эффективного взаимодействия электрических токов между собой, магнитов между собой, а также токов и магнитов.

Изучение магнетизма началось тысячу лет тому назад, а чем совершенствовался рисунок древнего Китая, труды древнегреческих и римских ученых (Луcretий Кар. I в. до н.э.), изобретение компаса. Экспериментами с магнитами занялся П. де Марисюр (P. de Marisour), Франция, 1269 г. Впервые результаты исследований магнетизма обобщил английский физик и врач У. Гильберт (W. Gilbert), 1600 г. В XVII–XVIII вв. ученые о магнетизме развивали французские физики Р. Декарт (R. Descartes), Ф. Эпинус (F. Epinus), Ш. Кулон (Ch. Coulomb). В 1820 г. датчанин Х. Эрстед (H. Oersted) открыл магнитное поле электрического тока, а француз А. Ампер (A. Ampère) установил законы магнитного взаимодействия токов. В 1830-е годы немецкие физики К. Гаусс (C. Gauss) и В. Вебер (W. Weber) развили математическую теорию земного магнетизма и разработали систему магнитных единиц.

Новый этап изучения магнетизма начался с работ английского физика М. Фарадея (M. Faraday), который открыл (1831 г.) электромагнитную индукцию. Затем российский электротехник Э.Х. Ленц установил «правило Ленца», определяющее направление индуцированного тока, англичанин Дж. Максвелл (J. Maxwell) теоретически обобщил электромагнитное явление, а русский и французский физики А.Г. Столетов (1872 г.) и П. Кюри (P. Curie, 1895 г.) заложили основы теории макромагнетизма. На основе электронной теории вещества французский физик П. Ланжевэн (P. Langevin) создал теорию диа- и парамагнетизма. Б.Л. Рошко (1892 г.) – впоследствии – советский ученый в области пельтоэлектричества, и француз П. Вейс (P. Weiss, 1907 г.) высказали гипотезу о существовании в ферромагнетиках внутреннего магнитного поля. Французский физик Л. Бриллюэн (L. Brillouin) установил (1926 г.) зависимость намагниченности от силы магнитного поля и температуры, а немец Ф. Хунд (F. Hund) заложил (1927 г.) основы метода молекулярных орбиталей.

У истоков квантовой теории парамагнетизма стоят (1932 г.) муретт Поппельской презим американец Ван Флек (Van Vleck). Существенное влияние на ее развитие оказало предсказание (1923 г.) Я.Г. Дорфманом и открытие (1944 г.) Е.К. Завойским – советскими физиками – явления электронного парамагнитного резонанса. Квантовая теория ферромаг-

теория родилась в работах нобелевских лауреатов американского физика Л. Ойслера (L. Onsager) и немецкого физика-теоретика В. Гейзенберга (W. Heisenberg, 1926 г.), а также советского физика-теоретика Я.И. Френкеля (1925 г.). Рассмотрение (1930 г.) ферромагнетизма как кооперативного явления привело лауреата Нобелевской премии Ф. Вонна (F. Voch) и Дж. Слатера (J. Slater) к открытию (1930 г., США) спинового вала. В 1932–1933 гг. нобелевские лауреаты француз Л. Нель (L. Neel) и советский физик-теоретик Л.Д. Ландау предсказали существование антиферромагнетизма. Создание теории магнитной доменной структуры началось с разработкой методов ее наблюдения (1932 г., Н.С. Агулов), фундаментальных работ Я.И. Френкеля и Я.Г. Дорфмана (1930 г.), Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшица (1935 г.).

Квантово-механические модели магнетизма получили развитие в работах российских С.П. Шубина и С.В. Вонсовского (1934 г.), а затем английского физика-теоретика Дж. Хаббарда (J. Hubbard, 1964 г.). Ферромагнитный резонанс был открыт и исследован В.К. Аркадьевым (1913 г.), Дж. Гриффитсом (J. Griffiths, Англия, 1946 г.), а антиферромагнитный резонанс – нидерландским физиком К. Гортером (C. Gorter) с соавт. (1951 г.). Обнаружение в 1964 г. японцем Дж. Кондо (J. Kondo) эффекта, названного его именем, позволило глубже понять магнитные свойства конденсированных сред.

10.1. Терминология

Описание магнитных свойств конденсированных тел требует использования специальной терминологии, основные понятия которой приведены ниже.

Магнитное поле – силовое поле, действующее на движущиеся электрические заряды и на конденсированные тела, обладающие магнитным моментом. Термин «магнитное поле» введен в 1845 г. М. Фарадеем.

Магнитное поле в веществе характеризуется двумя векторными величинами: магнитной индукцией \mathbf{B} и напряженностью магнитного поля \mathbf{H} . **Магнитная индукция** – среднее результирующее магнитное поле в веществе (единица измерения – тесла, Тл). **Напряженность магнитного поля** – силовая характеристика магнитного поля – определяет вклад внешних источников поля в магнитную индукцию образца $[A/m]$. Вектор $\mathbf{H}(\mathbf{r}, t)$ является функцией радиус-вектора \mathbf{r} наблюдаемой точки и времени t . В вакууме $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$, где $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн – магнитная постоянная.

Источниками магнитных полей являются электрические токи, переменные электрические поля и магнитные моменты. **Магнитный момент** – векторная величина, характеризующая вещество как источник магнитного поля. Магнитный момент создан протокающие в структуре вещества замкнутые электрические токи и упорядоченно ориентированные магнитные моменты его атомных частиц. У последних различают орбитальные

магнитные моменты (например, у электронов в атомах) и спинового, связанные со спином частицы (см. 1.1.3). Магнитный момент конденсированного тела определяется векторной суммой магнитных моментов частиц, из которых оно состоит. Единица магнитного момента – *магнетон*. Квант магнитного момента равен *магнетону Бора* $\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл (назван по имени создателя современной физики Н. Бора).

Магнитный поток – интеграл вектора магнитной индукции, проходящий через поверхность площадью S : $\Phi = \int_S \vec{B}_n dS$, где \vec{B}_n – проекция вектора \vec{B} на нормаль к малой площадке dS , в пределах которой $\vec{B} = \text{const}$. Единица магнитного потока – *вебер*, $1 \text{ Вб} = 1 \text{ Тл} \cdot \text{м}^2$.

Намагниченность – характеристика магнитного состояния вещества $[A/m]$, средняя плотность его магнитного момента или магнитный момент единицы объема образца: $J = M/V$, где M – магнитный момент, V – объем. Индукция B связана с напряженностью магнитного поля и намагниченностью соотношением

$$B = \mu_0 (H + J). \quad (10.1)$$

Магнитодвижущая сила (намагничивающая сила) – характеристика способности источников магнитного поля создавать магнитные потоки. *Намагничивание* – процессы установления намагниченности, протекающие в веществе при действии на него внешнего магнитного поля. *Магнитное насыщение* (намагниченность насыщения) – достижение максимального возможного для данного вещества значения намагниченности $J_{\text{н}}$, не изменяющегося при дальнейшем росте намагничивающего поля. В состоянии насыщения все изомогнитные в веществе элементарные магнитные моменты ориентированы вдоль H . *Магнитная восприимчивость* – безразмерная величина, характеризующая связь между намагниченностью (магнитным моментом) вещества и напряженностью магнитного поля в нем. В *магнитнонеомagneticкой* среде, напряженность которых со временем не изменяется по величине и направлению, восприимчивость $\chi = JM$ – безразмерная величина. *Магнитная проницаемость* μ характеризует реакцию вещества на воздействие внешнего магнитного поля и связана с магнитной восприимчивостью: $\mu = 1 + \chi$. Для однородной изотропной среды магнитная проницаемость связывает векторы магнитной индукции и напряженности магнитного поля соотношением

$$B = \mu_0 \mu H. \quad (10.2)$$

Магнитотепловые явления – изменение теплового состояния конденсированных тел (внутренней энергии, температуры) при изменении их магнитного состояния (намагничивании и перематывании). *Магнито-*

магнетический эффект – изменение температуры образца под действием магнитного поля. Как правило, в условиях теплоизоляции намагничивание приводит к увеличению температуры вещества, а размагничивание – к ее снижению.

Магнитный резонанс – избирательное поглощение веществом электромагнитных волн определенной частоты вследствие изменения ориентации магнитных моментов частиц вещества.

Магнитная цепь – совокупность источников магнитного потока и конденсированных тел, через которые он замыкается. *Магнитное сопротивление* (магниторезистивный эффект) – характеристика магнитной цепи, отношение магнитодвижущей силы в цепи к созданному в ней магнитному потоку $[A/B\Phi]$. *Магнитопровод* – элемент магнитной цепи, предназначенный для локализации потока магнитной индукции и изготовленный из материала с высокой магнитной проницаемостью.

Содержание прочих терминов, в частности, принятых в квантовой теории электромагнитного поля (квантовой электродинамике) и касающихся применения магнитных свойств конденсированных тел в науке и технике, будет раскрыто по мере изложения материала главы.

10.2. Магнетизм микрочастиц

Под термином «магнетизм микрочастиц» понимают магнитные свойства молекул, атомов, атомных ядер и элементарных частиц. С позиций современных представлений они относятся к нанобию, т.е. имеют нанометровые (10^{-9} м) размеры, и их было бы правильнее называть наночастицами. Мы используем принятый в классической физике традиционный термин «микрочастицы».

Магнетизм элементарных частиц характеризуют спиновым дипольным магнитным моментом. Параметром перемещения электрона в центрально-симметричном поле атомного ядра является момент количества движения, равный сумме обычного орбитального момента и добавочного – спинового. Со спином электрона связан его внутренний – спиновый *дипольный магнитный момент*, который вызван частыми колебательными движениями электрона, так называемым «дрожанием» (по Шрёдингеру). Н. Бор показал, что при измерении спинового магнетизма электрона невозможно отделить от магнитных эффектов, связанных с переносным движением электрона (из-за соотношения неопределенностей Гейзенберга, см. 5.1.1). Его определяют с помощью остроумных экспериментов, например опыта *Штерна-Герлаха*, поставленного в 1922 г. немецкими физиками нобелевским лауреатом О. Штерном (O. Stern) и В. Герлахом (W. Gerlach). Они измерили магнитный момент атома Ag, приведенного в состояние, когда магнитные параметры всех его источников магнетизма, кроме магнитного момента одного электрона, были равны нулю. Методика эксперимента заключалась в следующем.

В вакуумной печи (рис. 10.1) из источника O создавали поток Ag и коллимировали его (пресраивали в узкий параллельный пучок) двумя диафрагмами D . Пучок проходил между полюсами N и S магнита специальной конфигурации, формирующими неоднородное магнитное поле H , и падал на фотопластинку P . На атом Ag с магнитным моментом M действует сила f_z , направленная вдоль магнитного поля по нормали к оси пучка:

$$f_z = M_x \frac{\partial H_z}{\partial x} + M_y \frac{\partial H_z}{\partial y} + M_z \frac{\partial H_z}{\partial z}, \quad (10.3)$$

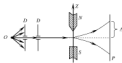


Рис. 10.1. Схема опыта Штерна-Герлаха, доказавшего квантование проекции магнитного момента атома на направление магнитного поля

Магнитный момент атома прецессирует (описывает круговую коническую поверхность, см. 10.3.1) с частотой $\Omega = -eH/2mc$, где e – заряд, m – масса электрона, c – скорость света. Период прецессии в опыте Штерна-Герлаха пренебрежимо мал по сравнению со временем пролета атома в магнитном поле. Поэтому усреднение по времени первых двух членов в (10.3) обращает их в нуль и $f_z = M_z dH/dz$. Проекция M_z на ось z будет принимать значения от $-|M|$ до $+|M|$, и действие поля приведет к уширению пучка атомов: на фотопластинке появляется полоса Δ .

Магнитный спиновый момент позитрона (нестабильной частицы) также был определен косвенным путем – измерением параметров метастабильной атомоводобной системы связанных электрона и позитрона – позитрония. Оказалось, что позитрон имеет такой же спиновый магнитный момент, как и электрон.

Измеренные и рассчитанные значения спиновых магнитных моментов «тяжелых» (протон, нейтрон и др.) частиц не совпадают. Это привело к необходимости установления для них системы поправок (аномальных добавок). Хотя законченной теории аномальных магнитных моментов «тяжелых» частиц еще нет, считают, что ошибки вызваны не учитываемым при расчетах сильным взаимодействием этих частиц. Это одно из четырех фундаментальных взаимодействий элементарных частиц (сильное, слабое, электромагнитное, гравитационное). Для электронов и позитронов характерно менее интенсивное электромагнитное взаимодействие.

Согласно представлениям классической электродинамики, магнитное поле создают движущиеся электрические заряды. Современная теория магнетизма не отвергает (и даже предсказывает) существование частиц с магнитным зарядом – эквивалент магнетонов. Гипотеза о возможности их существования была предложена английским физиком П. Дираком (P.A.M. Dirac, 1931 г.). Она позволяет объяснить наблюдаемое в природе «квантование» электрического заряда – кратность его элементарному электрическому заряду. Однако магнитные монополи экспериментально не обнаружены и в обычном веществе отсутствуют.

Магнетизм атомов определяется свойствами их ядер и строением электронных оболочек.

В каждом квантовом состоянии атомное ядро имеет определенное значение магнитного дипольного момента. Магнитные моменты ядер имеют порядок величины ядерного магнетона. Их измеряют радиоспектроскопическими методами (см. 13.3.1).

Имеющие одноэлектронные оболочки изотопы водорода (водород, дейтерий, тритий) и водородоподобные ионы (He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} и др.) характеризуются разными магнитными моментами ядер, но одинаковым спиновым моментом оболочки.

В многоэлектронных атомах и ионах суммарные магнитные моменты электронов:

$$\text{орбитальный} \quad |\mu_L| = \sqrt{L(L+1)} \mu_B,$$

$$\text{спиновый} \quad |\mu_S| = \sqrt{S(S+1)} \mu_B,$$

$$\text{полный} \quad |\mu_J| = \sqrt{J(J+1)} \mu_B,$$

где L и S – орбитальное и спиновое квантовые числа атома; $J = L + S$; μ_B – магнетон Бора.

Магнетизм молекул отличается от магнетизма атомов даже в простейшем случае двухатомных молекул. Электрическое поле ядер такой молекулы имеет не сферическую, а аксиальную (от лат. axis – ось) симметрию. Орбитальный момент молекулы характеризуют его проекцией на ось молекулы, соединяющую центры ядер. Полный момент количества движения молекулы равен векторной сумме проекций ее орбитального и спинового моментов, а также момента вращения атомов вокруг перпендикуляра к оси молекулы.

В молекулах между атомами преобладает ионная или ковалентная связь. Образование двухатомной молекулы с ионной связью, например из галогена F и щелочного металла Li, происходит путем перехода валентного электрона от металла к галогену. Это превращает атомы в катион $\text{Li}^+(1s^2)$ и анион $\text{F}^-(1s^2 2s^2 2p^6)$, между которыми возникает кулоновское притяжение. Конфигурация электронных оболочек у этих атомов такая же, как и у магнетоннейтральных атомов инертных газов He и Ne, расположенных в таб-

лице Менделеева рядом со F и Li. Поэтому молекулы с поной связью оказываются, как правило, тоже магнитнонейтральными.

В молекулах с ковалентной связью валентные электроны соединяются атомов обобщаются. В результате образуются валентные пары атомов, спиновый и орбитальный магнитные моменты которых равны нулю.

Взаимодействие магнитных моментов электронной оболочки молекулы и ее атомных ядер проявляется в двух эффектах:

1) сверхтонкая структура уровней энергии молекулы, которая образуется вследствие расщепления уровней ее энергии на близко расположенные подуровни;

2) магнитное экранирование ядер, происходящее при наложении на молекулу внешнего магнитного поля вследствие возникновения вблизи ядер внутреннего магнитного поля, которое ослабляет внешнее.

10.3. Магнетизм

Огромное число атомов, из которых построена структура вещества, обуславливает практически неисчерпаемое разнообразие магнитных свойств конденсированных тел. Для обозначения таких тел употребляют общий термин «магнетик». *Материал* – вещество, у которого обнаружены какие-либо магнитные свойства. Множество типов магнетиков – следствие разнообразия магнитных свойств микрочастиц, образующих магнетик, взаимодействий частиц, наличия фаз в составе магнетика и др.

Магнетик классифицируют прежде всего по признаку магнитной восприимчивости χ : вещества с $\chi < 0$ называют *диамагнетиками*, с $\chi > 0$ – *парамагнетиками*, а с $\chi \gg 0$ – *ферромагнетиками*.

Более глубокая физическая классификация магнетиков основана на признаках магнитной атомной структуры кристалла. *Магнитная атомная структура* – упорядоченное пространственное расположение магнитных атомов кристалла, имеющих собственные магнитные моменты. Элементом структуры магнитоупорядоченного кристалла является *магнитная ячейка*, параллельными переносами которой в трех измерениях (трансляциями) можно полностью воспроизвести магнитную атомную решетку кристалла. По этому критерию различают твердые тела:

1) с ферромагнитной атомной структурой, являющие ненулевой суммарный магнитный момент атомов ($\mu_i \neq 0$), векторы магнитных моментов которых параллельны и одинаково ориентированы;

2) с антиферромагнитной структурой ($\mu_i = 0$);

3) с ферримагнитной структурой ($\mu_i \neq 0$), в которой векторы магнитных моментов атомов образуют несколько магнитных подрешеток с нескомпенсированными магнитными моментами.

10.3.1. Дيامagnetизм

Диамагнетизм (греч. приставка *dia* означает здесь расхождение силовых линий) – свойство вещества намагничиваться навстречу направлению действующего на него внешнего магнитного поля.

Действие магнитного поля на электронную оболочку обуславливает добавочное круговое движение электронов, возникающее в силу закона электромагнитной индукции. Индуцированные круговые токи создают в каждом атоме индуцированный магнитный момент. Согласно правилу Ленца, он направлен противоположно внешнему магнитному полю независимо от того, имеется ли у атома собственный магнитный момент или нет. Поэтому диамагнетизм свойственен всем веществам.

Диамагнетик – вещество, намагничивающееся во внешнем магнитном поле напряженностью H в направлении, противоположном H . Намагниченность, связанная с диамагнетизмом, обычно невелика. В отсутствие внешнего магнитного поля диамагнетик немагнитен. Магнитная восприимчивость диамагнетиков всегда отрицательна ($\chi < 0$), мало по абсолютной величине, слабо зависит от напряженности поля и от температуры (табл. 10.1).

Таблица 10.1. Магнитная восприимчивость единицы моля некоторых диамагнетиков

Вещество	$\chi \cdot 10^5$
Водород	4,0
Германий	7,7
Алюмин	12,0
Вода	13,0
Поваренная соль	30,0
Азотин	31,8
Глицерин	57,1

Типичными диамагнетиками являются инертные газы, N_2 , H_2 , Si , P , Bi , Zn , Cu , Au , Ag , многие органические и неорганические соединения. У этих веществ электронные оболочки атомов или молекул целиком заполнены и не обладают постоянным магнитным моментом, так как в отсутствие внешнего магнитного поля магнитные моменты электронов взаимно скомпенсированы.

Простейшая теория диамагнетизма взаимодействующих атомов в слабых магнитных полях была создана (1905 г.) французским физиком П. Ланжевеном. Она основана на вычислении магнитного момента изолированного атома, исходя из следующих представлений. Совокупность его электронов приобретает под действием внешнего магнитного поля H дополнительное вращение как целого (прецессия) вокруг оси, проходящей через центр атома и параллельной направлению H (прецессия Лармора).



Рис. 10.1. Прецессия орбиты электрона (в направлении e) в магнитном поле H

Ось орбиты одного электрона описывает конус вокруг направления H с вершиной в центре O атома (рис. 10.2). На это явление впервые указал (1895 г.) английский физик Дж. Лармор (J. Larmor). Вклад каждого электрона в диамагнитную восприимчивость изолированного атома равен

$$\chi_e = -e^2 \bar{r}^2 / 6m\epsilon^2, \quad (10.4)$$

где e и m — заряд и масса электрона; \bar{r}^2 — квадрат среднего расстояния электрона от ядра атома.

Из формулы (10.4) видно, что наибольший вклад в диамагнитную восприимчивость и дают наиболее удаленные от ядра электроны. Если пренебречь влиянием близких к ядру электронов, то \bar{r}^2 можно рассматривать как значение среднего квадрата радиуса внешней оболочки атома $\bar{\rho}^2$. Таким образом, зная, например, диамагнитную восприимчивость одного моля вещества и число n_e во внешней оболочке атома, можно при помощи уравнения (10.2) приблизительно определить размеры атомов и ионов:

$$\bar{\rho} = \sqrt{\bar{r}^2} = 0,598 \cdot 10^{-8} \sqrt{|\chi| / n_e}.$$

Так, для гелия $|\chi| = 1,9 \cdot 10^{-6}$, $n_e = 2$ и $\bar{\rho} = 0,58 \cdot 10^{-8}$, что близко к значениям, найденным другими методами. Выражение (10.4) позволяет теоретически рассчитать диамагнитную восприимчивость одного моля вещества, если известно число электронов в атомах и их пространственное распределение.

В молекулах и кристаллах атомы не изолированы друг от друга, а сильно взаимодействуют между собой. Электронные оболочки в таких атомах деформированы, и поэтому молекулы и кристаллы, как правило, менее диамагнитны, чем изолированные атомы. Исключение составляют молекулы ароматических веществ, в состав которых входят замкнутые кольца, содержащие шесть атомов углерода, например бензольное кольцо. В них под действием внешнего магнитного поля возникают замкнутые электрические токи. Магнитный момент индуцированного кольцевого тока направлен по нормали к плоскости кольца. Поэтому диамагнетизм ароматических соединений оказывается сильно анизотропным: магнитная восприимчивость в направлении, перпендикулярном бензольным кольцам (χ_{\perp}), в несколько раз больше восприимчивости (χ_{\parallel}), измеренной в плоскости, параллельной кольцам (табл. 10.2).

Таблица 10.1. Экспериментальные значения магнитной восприимчивости ряда кристаллов ароматических соединений

Вещество	$\chi_e \cdot 10^5$	$\chi_e \cdot 10^5$	
Бензол	C_6H_6	95	35
Нафталин	$C_{10}H_8$	177	53
Антрацен	$C_{14}H_{10}$	254	76
Фенантроп	$C_{14}H_{10}$	240	74
Терфенк	$C_{16}H_{10}$	271	97

Проводники и полупроводники с электронной проводимостью демонстрируют так называемый *диамагнетизм Ландау* (предсказан нобелем лауреатом Л.Д. Ландау в 1930 г.). Внешнее поле искривляет траекторию движения свободных электронов таким образом, что проекции их траекторий на плоскость, перпендикулярную \mathbf{H} , имеют вид замкнутых орбит. Дипольный магнитный момент, порожденный этим движением, дает диамагнитный вклад χ_e в магнитную восприимчивость электронного газа:

$$\chi_e = -\frac{4m\mu_B^2}{h^2} \left(\frac{\pi}{3}\right)^{2/3} n^{1/3},$$

где n – плотность электронного газа; m – масса электрона; μ_B – магнетон Бора.

В графите с кристаллами в виде гексагональных призм свободное движение электронов происходит главным образом в плоскостях, параллельных основанию призм. Поэтому диамагнитная восприимчивость графита максимальна в направлении оси призм и минимальна в плоскостях их оснований. При температурах, близких к абсолютному нулю, некоторые металлы и полупроводники обнаруживают осциллирующую зависимость магнитной восприимчивости от напряженности сильного магнитного поля – эффект де Хаза – ван Альфена. График зависимости $\chi_e(1/H)$ имеет вид синусоида, амплитуда которых плавно растет от нуля до максимума и симметрично спадает до нуля. Этот эффект вызван квантованием движением электронов в плоскости, перпендикулярной вектору \mathbf{H} . Это явление было открыто в Вi голландскими физиками В. де Хазом (W. de Haas) и П. ван Альфеном (P. Van Alphen) в 1930 г.

Сверхпроводники имеют наибольшее по абсолютной величине значение диамагнитной восприимчивости ($\chi_e = -1/4\pi$) и магнитную индукцию, равную нулю. Это значит, что магнитное поле не проникает в сверхпроводник (см. 9.7).

Удивительный образец диамагнетика в однородном магнитном поле ориентируется длинной осью перпендикулярно силовым линиям поля. Из неоднородного магнитного поля он выталкивается в направлении уменьшения напряженности поля.

10.3.2. Парамагнетизм

Парамагнетизм (от греч. *para* – возле, рядом) – свойство вещества намагничиваться во внешнем магнитном поле в направлении поля. Это значит, что внутри парамагнетика – вещества с положительной магнитной восприимчивостью ($\chi > 0$) – к действию внешнего поля прибавляется действие намагниченности. В отсутствие внешнего поля намагниченность парамагнетиков равна нулю, следовательно, они не имеют упорядоченного расположения и ориентации атомных магнитных моментов, т.е. не обладают магнитной атомной структурой. Термин «парамагнетизм» ввел в 1845 г. М. Фарадей.

Во внешнем поле магнитные моменты атомов в парамагнетиках ориентируются по полю. С его ростом намагниченность (магнитный момент) парамагнетиков растет по закону $J = \chi H$ и в сильном поле наступает магнитное насыщение. Типичная зависимость намагниченности парамагнетичной соли, содержащей ионы Gd^{3+} , во внешнем поле приведена на рис. 10.3.

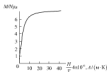


Рис. 10.3. Кривая намагничивания сульфата гадолиния (N – число магнитных атомов в одном моле)

С повышением температуры возрастает дезориентирующее действие теплового движения частиц и магнитная восприимчивость убывает, в простейшем случае по закону Кюри (установлен французским физиком П. Кюри в 1895 г.): $\chi = C/T$, где C – постоянная Кюри. Закону Кюри подчиняются растворы солей редкоземельных элементов и некоторые кристаллические соли. Французский физик П. Вейс обобщил закон Кюри для парамагнетиков, в которых частицы–носители магнитного момента физико-химически взаимодействуют между собой: $\chi = C/(T-\Delta)$, где C и Δ – константы вещества. Эта формула хорошо описывает экспериментальную зависимость $\chi(T)$ для парамагнетизма ионов в кристаллах. Постоянная C практически совпадает с C в законе Кюри для свободных магнитных ионов. Постоянная Δ характеризует их взаимодействие между собой и с полем внутри кристалла.

Магнитные моменты атомов (ионов), обуславливающие парамагнетизм, могут иметь разную природу: орбитальный парамагнетизм порожден движением электронов в оболочке атома; спиновый связан со спиновым моментом электронов; *дверный парамагнетизм* возникает вследствие су-

шествования магнитных моментов атомных ядер. Ядерная намагниченность в 10^5 – 10^6 раз меньше, чем в случае электронного парамагнетизма. Ядерный парамагнетизм был обнаружен в 1937 г. Л.В. Шубниковым и В.Г. Лазаревым в твердом водороде.

Парамагнетизм металлов возникает в основном по орбитальному и спиновому механизмам. Он не зависит от температуры, так как давление электронов проводимости практически не меняется при колебаниях температуры. В конденсированных телах, не имеющих электронов проводимости, магнитные моменты электронных оболочек атомов конденсированы и крайне малым магнитным моментом обладает лишь ядро. Парамагнетизм таких веществ, например изотопа гелия ^3He , можно наблюдать лишь при сверхнизких (порядка 0,1 К) температурах.

Классическая теория парамагнетизма П. Ланжевена (1906 г.) базируется на применении методов статистической физики к системе практически не взаимодействующих атомов, находящихся в слабом магнитном поле или при высокой температуре, когда $\mu_0 H \ll kT$ (μ_0 – магнитный момент атома). Она определяет магнитную восприимчивость диэлектриков как $\chi_s = N\mu_0^2/(3kT)$, где N – число парамагнитных атомов в одном моле вещества.

Квантовая теория парамагнетизма, созданная (1926 г.) Л. Бриллюэном, «работает» в сильных полях или при низких температурах ($\mu_0 H \gg kT$), когда намагниченность парамагнитных диэлектриков стремится к насыщению ($\mu_0 N$). На ее основе получены уравнения для оценки парамагнитной восприимчивости диэлектриков, полупроводников и металлов.

Парамагнитная восприимчивость диэлектриков $\chi_s = N\mu_0^2/g^2$, где g – квантовое число, определяющее полный момент излучающего атома, g – множитель Ланде (фактор магнитного расщепления, или g -фактор, введен немецким физиком А. Ланде (A. Lande) в 1921 г.). В формуле для расщепления уровней энергии в магнитном поле (эффект Зеемана) он определяет масштаб расщепления в единицах магнетона Бора. Эффект Зеемана – расщепление уровней энергии и спектральных линий атома и атомных систем в магнитном поле. Во внешнем магнитном поле атомная система, обладающая магнитным моментом, приобретает дополнительную энергию. Вследствие этого ее уровни энергии и, следовательно, спектральные линии расщепляются. Этот эффект открыт в 1896 г. голландским физиком П. Зееманом (P. Zeeman). На основе эффекта Зеемана было предсказано, а затем открыто (1944 г., Е.К. Завойский) явление электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) – резонансное поглощение радиоволн (в диапазоне 10^5 – 10^{11} Гц) парамагнетиками, обусловленное квантовыми переходами между магнитными подуровнями энергии парамагнитных ионов. Спектры ЭПР, которые наблюдаются главным образом в диапазонах СВЧ, используются для исследования структуры твердого тела (см. 13.3.1), а также в химии и биологии (исследование свободных радикалов). ЭПР – частный

случай парамагнитного резонанса и более общего явления – магнитного резонанса.

Парамагнитная восприимчивость χ моля полупроводникового вещества, порожденного электронами проводимости, в простейшем случае экспоненциально зависит от температуры: $\chi = A T^{-2} \exp(-\Delta E/2kT)$, где A – константа вещества, ΔE – ширина запрещенной зоны полупроводника. *Максимальная термометрия* – определение температуры вблизи абсолютного нуля с помощью измерения магнитной восприимчивости парамагнетика, основанное на однозначной зависимости $\chi(T)$.

Парамагнитная восприимчивость металлов (без учета диамагнетизма Ландау и взаимодействия электронов) не зависит от температуры: $\chi_e = 3N\mu_e^2/(2E_F)$, где E_F – энергия Ферми (см. 5.3), μ_e – магнитный момент электрона.

Парамагнетизм проявляют химические соединения, содержащие ионы, которые в исходном состоянии не обладают магнитным моментом. Они могут демонстрировать так называемый *ванфлековский парамагнетизм*, вызванный деформацией электронной оболочки иона внешним магнитным полем H . В парамагнетиках Ван Флека (LiTmF_6 , FeCa_3) электронная оболочка не обладает сферической или осевой симметрией относительно H , и ее деформация приводит к индуцированию у иона магнитного момента. Пока не произошло тепловое возбуждение более высоких уровней энергии, поляризованная парамагнитная восприимчивость не зависит от температуры. Это отличает ее от ориентационной парамагнитной восприимчивости, уменьшающейся с ростом температуры. Ярко выраженный ванфлековский парамагнетизм демонстрируют соединения ионов Eu^{2+} и Sm^{2+} . Теория поляризованного парамагнетизма разработана (1927 г.) нобелевский лауреат Ван Флек.

Ядерный парамагнетизм при отсутствии сильного взаимодействия между спинами ядер и электронными оболочками атомов соответствует уравнению $\chi_n = N\mu_n^2/(3kT)$, где μ_n – магнитный момент ядра.

Магнитная восприимчивость парамагнетиков положительна, в слабых полях практически не зависит от H , но очень сильно зависит от T . Ее абсолютное значение невелико (табл. 10.3).

Таблица 10.3. Магнитная восприимчивость парамагнетиков

Вещество	$\chi \cdot 10^5$	Вещество	$\chi \cdot 10^5$	Вещество	$\chi \cdot 10^5$
Al	16,7	Ti	161	MnO	4850
Li	34,6	V	786	CoCl_2	1080
Na	16,1	U	404	FeCl_2	14750
K	21,4			NiSO_4	4005

Парамагнетики проявляют магнитотепловые эффекты, вследствие чего их используют в кривоточной технике. *Максимальное охлаждение* (адиаб-

тическое размагничивание) – возникновение температуры парамагнетиков, находящихся в сильном магнитном поле, при быстром выключении поля. Охлаждение происходит в результате затраты внутренней энергии парамагнетика на дезориентацию магнитных моментов микрочастиц. Этот эффект, являющийся частным случаем магнетокалорического эффекта, был предсказан в 1926 г. Нобелевским лауреатом П. Дебаем и американским физиком У. Дилоком (W. Gilmore) и экспериментально подтвержден в 1933 г.

Процесс магнитного охлаждения принято изображать на термодинамической диаграмме в координатах температура T – энтропия S (рис. 10.4). Цикл охлаждения состоит из двух операций: изотермического намагничивания (линия AB) и адиабатического размагничивания (BC) парамагнетика. Перед намагничиванием рабочее тело охлаждают жидким азотом до $T \sim 1\text{K}$. Намагничивание 4 сопровождается выделением теплоты и снижением энтропии до точки B . В процессе размагничивания 5 энтропия парамагнетика остается постоянной, а его температура понижается (BC) до T_{min} .



Рис. 10.4. Термодинамическая диаграмма магнитного охлаждения. Указанные энтропии 1 и 2 – рабочие тела без поля и в поле H ; 3 – изотермический развал; 4 – изотермическое намагничивание; 5 – адиабатическое размагничивание

Такой метод долго использовали для получения температур порядка $1-0,01\text{K}$ с применением парамагнитных солей. Сейчас для достижения температур этого диапазона применяют в основном кристаллы растворов ^3He в ^4He . Однако метод магнитного охлаждения сохранил свое значение для ванфлюксовских парамагнетиков и ядерных парамагнитных систем, с помощью которых удается получать температуры милли-, микро- и даже нанокельвинового диапазона.

10.3.3. Ферромагнетизм

Ферромагнетизм – магнитоупорядоченное состояние вещества, в котором большинство атомных магнитных моментов параллельны и одинаково направлены, так что вещество обладает самопроизвольной (спонтанной) намагниченностью. Ферромагнетизм устанавливается в отсутствие внешнего магнитного поля при температуре ниже точки Кюри (T_C), выше которой

сплошная намагниченность исчезает, и ферромагнетик переходит в парамагнитное состояние.

Ферромагнетика – вещества, в которых имеет место ферромагнитное упорядочение магнитных моментов атомов или магнитных молекул коллектронизированных электронов (рис. 10.5). Векторы атомных магнитных моментов коллинеарны, т.е. лежат на одной или на параллельных прямых.



Рис. 10.5. Ферромагнитная простейшая атомная структура в гранецентрированной кубической решетке. Стрелками обозначены направленные атомные магнитные моменты (J_0 – вектор суммарной предельной намагниченности единицы объема вещества)

Магнитная восприимчивость ферромагнетиков положительна ($\chi > 0$) и может достигать значений $\chi = 10^4 - 10^7$. Намагниченность J растет с величиной внешнего магнитного поля нелинейно и в полях $H = 0,01 - 1,25 \text{ А/м}$ может достигать магнитного насыщения. Величина J зависит также от «магнитной предыстории» образца, что обуславливает неоднозначность функции $J(H)$, или *магнитный гистерезис*.

На рис. 10.6 показана типичная кривая магнитного гистерезиса в ферромагнетике. Из точки 0 ($H = 0, J = 0$) с увеличением H значение J растет по кривой 1 – основной кривой намагничивания и в сильном поле $H \geq H_m$ становится практически постоянным и равным *максимальности насыщения* J_m (ей соответствует значение индукции насыщения $B = \mu_0(H_m + J_m)$). При уменьшении H обратный ход изменения $J(H)$ не соответствует кривой 1, а при $H = 0$ не возвращается к значению $J = 0$. Это изменение соответствует кривой размагничивания 2, при $H = 0$ намагниченность принимает значение J_0 – *остаточная намагниченность* (ей соответствует *остаточная индукция* B_0). Для полного размагничивания образца ($J = 0$) необходимо приложить обратное поле $-H_c$, названное *коэрцитивной силой*. Когда обратное поле достигнет значения $-H_m$, образец намагничивается до насыщения $-J_m$ в обратном направлении. При дальнейшем изменении H

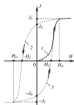


Рис. 10.6. Кривые намагничивания (1) и размагничивания (2) ферромагнетика. J_m – остаточная намагниченность, H_c – коэрцитивная сила, B_0 – намагниченность насыщения

от $-H_c$ до $+H_c$ намагниченность соответствует кривой 3. Ветви 2 и 3, получившиеся при циклическом изменении H , вместе образуют замкнутую кривую, называемую предельной петлей гистерезиса. При циклическом намагничивании в полях $-H_c \leq H \leq +H_c$ зависимость $M(H)$ будет соответствовать замкнутой кривой, расположенной внутри предельной петли гистерезиса. Такие петли гистерезиса характерны для достаточно медленных процессов намагничивания. Отставание J от H при намагничивании и размагничивании означает, что часть энергии, приобретенной ферромагнетиком при намагничивании, теряется при размагничивании, превращаясь в теплоту. Максимальные (диссиперные) потери затрачиваются на нагревание образца.

Форма петли гистерезиса и ее параметры (магнитные потери, H_c , J_c и др.) зависят от состава ферромагнетика, его структуры и температуры, распределения дефектов в образце, т.е. от технологии его изготовления и последующих физических обработок (тепловой, механической, магнитной и др.).

Магнитная проницаемость μ в ферромагнетике зависит от напряженности H магнитного поля (рис. 10.7). Из соотношений (10.1) и (10.2) можно получить $\mu = B/(H_0 H) = 1 + J/H$.

Вначале μ растет с увеличением H , так как растет J (кривая 1 на рис. 10.6). Достигнув максимума, μ начинает уменьшаться. При $J = J_s = \text{const}$ с ростом H отношение $J/H \rightarrow 0$, следовательно, $\mu \rightarrow 1$. В табл. 10.4 приводятся обычно максимальные значения магнитной проницаемости, соответствующие определенным значениям напряженности магнитного поля.



Рис. 10.7. Зависимость магнитной проницаемости ферромагнетика от напряженности магнитного поля

Таблица 10.4. Магнитная проницаемость μ некоторых веществ

Вещество	μ	Вещество	μ
Ферромагнетик		Парамагнетик	
Пермаллой	До 50000	Платина	1,00026
Супермаллой	До 10000	Алюминий	1,00021
Вольфрамовое железо	До 5000	Железо	1,00014
Чугунные литей	До 600	Воздух	1,000004
Висмут	До 200	Диэлектрик	
Твердая сталь	До 200	Медь	0,999964
		Стекло	0,999987
		Висмут	0,999843

Магнитный полюс – часть поверхности намагниченного образца, на которой нормальная составляющая вектора намагниченности отлична от нуля. Если графически изобразить магнитный поток в образце в виде линий индукции (силовых линий) магнитного поля, полюсу будет соответствовать участок пересечения поверхности образца этими линиями. Магнитный полюс называют северным N (положительным), если из него выходят силовые линии, и южным S (отрицательным), если на этом участке силовые линии входят в образец (рис. 10.8). Одноименные магнитные полюса отталкиваются, разноименные притягиваются. Отсутствие в природе свободных магнитных зарядов означает, что линии магнитной индукции не могут прерываться в образце, т.е. у намагниченного образца наряду с полюсом одной полярности всегда существует эквивалентный магнитный полюс другой полярности.

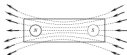


Рис. 10.8. Магнитное поле и полюсы (N и S) намагниченного стального стержня. Линии со стрелками обозначены линии магнитной индукции

Ферромагнетики подразделяют на кристаллические и аморфные.

Кристаллические ферромагнетики состоят из атомов переходных элементов с недостроенными внутренними электронными оболочками. К ним относят:

магнитные диэлектрики – магнитоупорядоченные вещества, обладающие очень низкой электропроводностью (ферриты $MgFe_2O_4$, MnO , ZnO , Fe_2O_3 , $NiFe_2O_4$ и другие со структурой шпинели $A^{2+}B^{1+}O_4$ и граната $R_1^{2+}R_2^{1+}[SiO_4]_3$);

магнитные полупроводники – вещества, сочетающие полупроводниковый тип электропроводности с магнитной упорядоченностью;

редкоземельные магнетики – кристаллические (и аморфные) металлы, сплавы, соединения, содержащие редкоземельные элементы – лантаноиды.

Аморфные ферромагнетики – вещества, сочетающие (в ограниченном интервале температур) ферромагнитную и аморфную атомные структуры:

сплавные сплавы – магнетики, в которых ниже так называемой температуры замедления T_f возникает непрерывное метастабильное магнитное

состояние, которое характеризуется «замороженным» распределением ориентации магнитных спиновых моментов (см. также 3.2.2);

аморфные металлы – твердые некристаллические металлы и их сплавы, которые получают быстрым (10^7 – 10^8 К/с) охлаждением расплава, конденсацией шаров на холодной подложке, электрохимическим охлаждением, облучением кристаллических металлов интенсивными потоками нейтронов или нейтронов (см. также 3.2.3).

К ферромагнетикам относят также магнитные жидкости – ультрадисперсные устойчивые коллоиды ферромагнитных частиц, диспергированных в жидкостях (см. 2.3.4), и магнитные сверхпроводники, в которых сочетаются явления ферромагнетизма и сверхпроводимости.

Основные физические свойства ферромагнетиков связаны с ориентацией магнитных атомных моментов. Она является результатом обменного взаимодействия, т.е. взаимного влияния (квантовый эффект) частиц ферромагнетика. Русский и французский физики Б.Л. Ролинг (1897 г.) и П. Вейс (1907 г.) предложили учитывать обменное взаимодействие, приводящее к ферромагнетизму, введением эффективного молекулярного поля $H_{\text{эф}} = AJ_m$, где $A > 0$ – постоянная поля, J_m – намагниченность насыщения. Энергия обменного взаимодействия

$$U = -H_{\text{эф}} J_m = AJ_m^2.$$

Электрическую обменную природу постоянной A уточнили (1928 г.) с позиций квантовой механики российский и немецкий физики Я.И. Френкель и В. Гейзенберг. Эта теория дает хорошее согласие с опытом при высоких температурах ($T \sim T_c$). При низких температурах описание свойств ферромагнетиков возможно только с помощью квантово-механической теории спиновых волн. Согласно закону Вюбля (установлен американским физиком лауреатом Нобелевской премии Ф. Вюбл, F. Wüch, в 1930 г.), самопроизвольная намагниченность ферромагнетиков

$$J_s = J_{s0} (1 - \alpha T^{3/2}),$$

где J_{s0} – намагниченность насыщения при $T = 0\text{К}$; α – постоянная, характерная для вещества ферромагнетика.

Ферромагнитные кристаллы проявляют резкую маломольную анизотропию – зависимость магнитных свойств от кристаллографического направления (рис. 10.9). Анизотропия проявляется в существовании оси легкой намагничивания – направления в монокристалле, вдоль которого работа внешнего поля по намагничиванию вещества до насыщения минимальна. В поликристаллах с хаотическим распределением зерен анизотропия отсутствует, но возникает при намагничивании.



Рис. 10.9. Зависимость намагниченности от внешнего кристаллографического поля перовскита FeO от направления магнитного поля. 1, 2 и 3 — оси кристалла [100], [110] и [111] соответственно



Рис. 10.10. Температура намагниченности ферромагнетика

Магнитная текстура – преимущественная ориентация осей легкого намагничивания в поликристаллическом ферромагнетике, вследствие чего он приобретает магнитную анизотропию. Магнитная текстура образуется:

- 1) при действии на образец механических напряжений, создающих предпочтительную ориентацию кристаллитов;
- 2) в результате термообработки образца при $T < T_C$ в присутствии магнитного поля (термомагнитная обработка);
- 3) при термомеханической обработке, т.е. термообработке под растягивающей или сжимающей нагрузкой.

Магнитные и другие физические свойства ферромагнетиков – электрические, тепловые, диэлектрические (возникающие под действием магнитного поля в проводниках, по которым течет ток), магнетострикционные (связанные с искусством, распространением и поглощением света в конденсированных телах, помещенных в магнитное поле) – обладают ярко выраженной зависимостью от температуры, особенно вблизи точки Кюри T_C . Спонтанная (при $H = 0$) намагниченность J_0 имеет максимум J_0 при $T = 0$ К и монотонно падает до нуля при $T \rightarrow T_C$ (рис. 10.10). Выше T_C ферромагнетик переходит в парамагнитное состояние.

Это частный случай магнитного фазового перехода, при котором изменяется магнитная фаза, т.е. структурное состояние всей или части магнитной системы твердого тела. Магнитная проницаемость ферромагнетиков имеет резко выраженный максимум вблизи T_C . При $T > T_C$ магнитная восприимчивость следует закону Кюри–Вейсса, характерному для парамагнетиков (см. 10.3.2). В ферромагнетиках могут происходить *ортомагнитные фазовые переходы* – особый тип магнитных фазовых переходов, при которых меняется направление осей легкого намагничивания и изменяется магнитная симметрия – симметрия кристаллов, учитывающая специфику

их магнитных свойств, а именно – направление вектора магнитного момента.

Ферромагнитный резонанс – избирательное поглощение ферромагнетиком электромагнитной энергии при частотах (обычно радиодиапазона), совпадающих с собственной частотой прецессии (см. рис. 10.2) магнитного момента ферромагнетика. Теория ферромагнитного резонанса определяет резонансную частоту как $\omega_0 = \gamma H_{\text{эф}}$, где $\gamma = g\mu_B$, g – множитель Ланде (см. 10.3.2), μ_B – магнетон Бора. Поле $H_{\text{эф}}$ зависит от формы образца. Ферромагнитный резонанс отличается от ЭПР тем, что поглощение энергии ферромагнетиком значительно сильнее и условие резонанса (связь между резонансной частотой электромагнитного поля и величиной поля ферромагнетика) зависит от формы образца. Ферромагнитный резонанс предсказали В.К. Арсальев (1912 г.) исходя из классических и Я.Г. Дорфман (1923 г.) исходя из квантовых представлений. В 1935 г. Л.Д. Ландау и П.М. Лифшиц получили уравнение движения вектора намагниченности, являющееся основой классической теории ферромагнитного резонанса:

$$\frac{dJ}{dt} = -\gamma [JH_{\text{эф}}], \quad (10.5)$$

где J – намагниченность единицы объема ферромагнетика; t – время; $\gamma = \hbar |g| e / (2mc) = g\mu_B$ – магнитомеханическое отношение; e и m – заряд и масса покоя электрона; c – скорость света; g – множитель Ланде; $H_{\text{эф}}$ – эффективное магнитное поле, определяемое как функциональная производная свободной энергии ферромагнетика по намагниченности.

При адиабатическом намагничивании-размагничивании ферромагнетики демонстрируют упомянутые ранее магнетокалорический эффект и магнитное охлаждение.

В ферромагнетиках обнаружены *гиромеханические* (магнитомеханические) явления, свидетельствующие о связи магнитного и механического (спинового, орбитального) моментов микрочастиц, в частности атомов. В 1909 г. американский физик С. Барнетт (S. Barnett) обнаружил, что вращение ферромагнитного образца увеличивает его намагниченность вдоль оси вращения (*эффект Барнетта*). А. Эйнштейн и голландский физик В. де Хааз (W. de Haas) открыли (1915 г.) обратное явление – возникновение вращательного момента при намагничивании ферромагнитного образца (*эффект Эйнштейна – де Хааз*).

10.3.4. Антиферромагнетизм

Антиферромагнетизм – магнитоупорядоченное состояние кристаллического вещества, в котором магнитные моменты атомов (ионов) в соседних уз-

лах кристаллической решетки ориентированы навстречу друг другу (антипараллельно), и поэтому намагниченность вещества в целом очень мала (рис. 10.11).



Рис. 10.11. Магнитная структура оксидов переходных металлов типа MnO : α – период кристаллической решетки, α' – период ячеек магнитной структуры оксидов (только магнитные ионы)

До начала 1930-х годов магнетизм подразделяли на диа-, пара- и ферромагнетизм. У большинства парамагнетиков магнитная восприимчивость χ растет с понижением температуры (кривая 1 на рис. 10.12): $\chi = C/T$, где C – константа. В 1920–1930-х годах было обнаружено, что для считавшихся парамагнитными оксидов и хлоридов Mn, Fe, Co, Ni характерны максимумы на кривых $\chi(T)$, а ниже температуры максимума имеет место сильная зависимость χ от ориентации кристалла в магнитном поле (кривые 2, 3 и 4). Если поле направлено вдоль главной кристаллографической оси, то значение χ убывает, стремясь к нулю при $T \rightarrow 0$ К. В поле, направленном по нормали к этой оси, χ не зависит от T (кривая 5). На температурных зависимостях удельной теплоемкости этих веществ также были обнаружены максимумы. Это свидетельствовало о перестройке структуры магнетиков при определенной температуре.

В 1930-х годах нобелевские лауреаты Л.Д. Ландау и французский физик Л. Нель (L. Neel) независимо друг от друга объяснили такие аномалии переходом парамагнетизма в новое состояние, названное антиферромагнитным.



Рис. 10.12. Температурная зависимость магнитной восприимчивости: 1 – парамагнетизм; 2 – парамагнетизм, переходящий в антиферромагнитное состояние; 3 и 4 – монокристаллического антиферромагнетизма в изокристаллическом и во нормаль к оси легкого намагничивания; 5 – поликристаллического антиферромагнетизма

При повышенных температурах направления магнитных моментов ионов в парамагнетике беспорядочно меняются из-за непрерывного теплового движения. Среднее по времени значение магнитного момента ($\bar{\mu}$) каждого магнитного иона в отсутствие внешнего магнитного поля оказывается равным нулю. Ниже температуры максимума на кривой $\chi(T)$ – температуры Нельса T_N – в парамагнетиках возникает спонтанная намагниченность, и они становятся антиферромагнетиками. Это вызвано тем, что силы обменного взаимодействия (специфическое взаимное влияние соседственных частиц, имеющее квантовую природу и отражающее свойство симметрии системы таких частиц) между магнитными моментами соседних ионов становится сильнее, чем силы теплового движения. В результате $\langle \bar{\mu} \rangle \neq 0$, магнитные моменты ионов принимают определенное направление и в веществе возникает магнитное упорядочение. Антиферромагнитное упорядочение характеризуется тем, что средние магнитные моменты ближайших соседей каждого иона направлены навстречу его собственному магнитному моменту. Такое обменное взаимодействие называют отрицательным. При ферромагнетизме все магнитные моменты в веществе направлены в одну сторону и обменное взаимодействие положительно.

Антиферромагнетик – вещество, обладающее антиферромагнитной упорядоченностью при температуре ниже точки Нельса. Структуру антиферромагнетика можно представить как систему вставленных друг в друга пространственных решеток магнитных ионов (магнитных подрешеток). *Магнитная подрешетка* – система одинаково ориентированных атомных магнитных моментов, образующих в кристалле пространственную структуру, период которой обычно в целое число раз больше периода кристаллографической решетки (a и a' , на рис. 10.11). Если в кристалле имеются две магнитные подрешетки с равными и антипараллельными суммарными магнитными моментами, то кристалл антиферромагнетик. Криволинейные структуры (гелико- и синусоидальные) нельзя описать путем разбиения на подрешетки. В геликоидальных (спиральных) структурах атомные магнитные моменты перпендикулярны некоторому выделенному направлению.

Под действием внешнего магнитного поля антиферромагнетик (подобно парамагнетикам) приобретает слабую намагниченность. Их магнитная восприимчивость имеет порядок $\chi \sim 10^{-3}$ – 10^{-6} . Направление магнитных моментов в кристалле называют осью *антиферромагнетика*, или по аналогии с ферромагнетиками осью легкого намагничивания.

Согласно представлениям физики магнитных явлений, силы обменного взаимодействия ответственны за антиферромагнитный порядок атомов в веществе, а силы магнитной анизотропии – за антипараллельную ориентацию их магнитных моментов. В соответствии с этими двумя типами сил

при описании антиферромагнетизма используют представления о двух магнитных полях, действующих на каждую из подрешеток: обменное поле H_E и поле анизотропии H_A . Переход вещества из парамагнитного в антиферромагнитное состояние при T_N представляет собой фазовый переход II рода. В сильных магнитных полях при $T < T_N$ имеют место следующие переходы. В двухподрешеточном антиферромагнетике с одной осью легкого намагничивания первый (ориентационный) переход происходит в поле $H_{C1} = \sqrt{2H_A H_E}$, направленном вдоль оси: направление намагниченности подрешеток скачком изменяется на 90° относительно направления поля. Это явление принято называть «опрокидыванием» подрешеток (спин-флип). Вторым фазовым переходом совершается, когда напряженность поля вырастает до $H_{C2} = 2H_C$: направления намагниченности подрешеток снова изменяются, совпадая с направлением поля. Он обуславливает переход антиферромагнетика в насыщенное парамагнитное состояние (спин-флип).

Наиболее общее феноменологическое описание переходов вещества в антиферромагнитное состояние дает теория фазовых переходов Л.Д. Ландау (1937 г.). В этой теории термодинамический потенциал вещества Φ разлагается в ряд по параметрам порядка, которыми в случае антиферромагнетизма являются компоненты векторов намагниченности подрешеток J_i .

При описании фазового перехода парамагнетика в антиферромагнитное состояние с двумя подрешетками намагниченностью J_1 и J_2 используют понятие вектор антиферромагнетизма $L = J_1 - J_2$ и вектор намагниченности $J = J_1 + J_2$.

Свойства антиферромагнетиков в переменных магнитных полях характеризует антиферромагнитный резонанс – разность частот магнитного резонанса, избирательное поглощение антиферромагнетиком электромагнитных волн, частота которых (резонансная частота) близка к собственным частотам прецессии (см. рис. 10.2) векторов намагниченности магнитных подрешеток. Вид и частота намагниченности подрешеток J_j (j – количество подрешеток) находят из уравнений Ландау-Лифшица (10.5):

$$\frac{dJ_j}{dt} = -\gamma [J_j, H_{j+0k}] - \gamma R_j,$$

$$H_{j+0k} = -\delta \Phi / dJ_j,$$

где R_j – слагаемое, учитывающее диссипацию энергии в подрешетке; Φ – свободная энергия.

Типичные антиферромагнетики – твердый кислород при $T < 24$ К, хром ($T = 310$ К), α-марганец ($T_N = 100$ К), а также ряд редкоземельных металлов с $T = 60 - 230$ К. Число химических соединений, у которых об-

наружена способность становиться ферромагнетиками при криогенных температурах, приближается к тысяче. К антиферромагнетикам относят оксиды переходных металлов, включая некоторые ферриты, фториды, сульфаты, карбонаты и др.

Разновидности антиферромагнетиков – метамгнетиков и сперомагнетиков. *Метамгнетик* – антиферромагнетик, у которого обменное взаимодействие внутри атомных слоев значительно больше, чем между слоями. В слабых магнитных полях он обладает свойствами антиферромагнетиков, а в более сильных ($H > 400 - 800$ кА/м) – ферромагнетиков. Это хлориды и бромиды элементов группы железа (FeBr_2 , CoCl_2), соединения редкоземельных элементов (GdN , TbAl , DySb). Типичная кривая намагничивания метамгнетика показана на рис. 10.13. В поле $H = 3,2 \cdot 10^6$ А/м (при $T = 4,2$ К) происходит фазовый переход 1-го рода антиферромагнетика в ферромагнитное состояние.

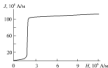


Рис. 10.13. Зависимость намагниченности FeBr_2 от напряженности внешнего магнитного поля

Сперомагнетик – аморфный магнетик, у которого нет суммарной намагниченности и нет корреляция между направлениями соседних атомных магнитных моментов. Примером являются аморфные сплавы редкоземельный металл – благородный (или переходной) металл типа Dy-Cu , Tb-Ag .

Антиферромагнетизм не нашел практического применения. Однако изучение физических свойств антиферромагнетиков обусловило развитие физики магнитных явлений, в результате чего были открыты следующие типы магнитных структур и явлений. *Слабый ферромагнетизм* – существование в антиферромагнетиках спонтанной намагниченности, величина которой мала по сравнению с намагниченностью подрешеток. *Максимально-элементарный эффект* – возникновение в кристаллах намагниченности при перемагничивании их в электрическом поле. Этот эффект теоретически предсказали (1957 г.) Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшиц, а И.Е. Дзялошинский показал (1959 г.), в каких антиферромагнетиках он может быть обнаружен. Экспериментально эффект был открыт (1960 г.) Д.Н. Астровым в анти-

ферромагнитом кристалле Sr_2O . Пьезомагнетизм (см. 10.6) также был экспериментально обнаружен в антиферромагнетиках.

10.3.5. Ферромагнетизм

Ферромагнетизм – магнитоупорядоченное состояние кристалла, при котором магнитные моменты существующих в нем магнитных подрешеток взаимно не скомпенсированы и создают спонтанный магнитный момент (нескомпенсированный антиферромагнетизм). Это состояние – наиболее общий случай магнитной упорядоченности, в котором вещество сочетает свойства ферро- и антиферромагнетизма. В отсутствие внешнего магнитного поля самопроизвольная намагниченность J ферромагнетика равна сумме векторов намагниченности J_i магнитных подрешеток: $J = \sum J_i \neq 0$.



Рис. 10.14. Схема ферромагнитного упорядочения цепочки магнитных ионов дурюлита

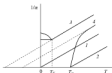
предложил (1948 г.) Л. Нельс, изучая магнитные свойства ферритов-шпинелей, относящихся к классу магнитных оксидов.

Простейшая схема ферромагнитного упорядочения показана на рис. 10.14. Для линейной цепочки магнитных ионов двух типов с магнитными моментами μ_1 и μ_2 величина намагниченности подрешеток $J_i = N_i \mu_i$ ($i = 1, 2$), где N_i – число ионов данного типа в единице объема вещества. Суммарная намагниченность $J = J_1 + J_2$, $|J| = |J_1| + |J_2|$.

Ферриимангнетик – вещества, в которых при температуре ниже точки Кюри ($T < T_C$) устанавливается ферромагнитное упорядочение. Магнитные подрешетки ферриимангнетиков образованы магнитными моментами ионов элементов с незаполненной электронной (d - или f -) оболочкой. Обычно подрешетки отличаются тем, что содержат ионы разной валентности или ионы другого металла. Между ионами разных подрешеток существует отрицательное обменное взаимодействие (магнитные моменты соседей каждого иона направлены навстречу его собственному магнитному моменту). Оно наряду с магнитной анизотропией (ее энергия меньше обменной энергии на несколько порядков) определяет атомную магнитную структуру ферриимангнетиков.

На рис. 10.15 приведены температурные зависимости магнитной восприимчивости магнетиков. Если энергия теплового движения частиц превышает энергию их обменного взаимодействия, вещество обладает парамагнитными свойствами (кривая 1). Магнитная восприимчивость ферромагнетиков растет с повышением температуры до точки Кюри T_C (кривая 2). Аналогично изменяется магнитная восприимчивость антиферромагнетиков (кривая 3) до точки Нельса T_N , после которой ход зависимости $1/\chi(T)$ зависит от кристаллического состояния антиферромагнетика (см. рис. 10.12).

Рис. 10.15. Температурная зависимость намагниченности, обратная магнитной восприимчивости, для: 1 – парамагнетика; 2 – ферромагнетика; 3 – антиферромагнетика; 4 – ферригнетика



Когда в парамагнетиках при повышении температуры возникает ферромагнетизм, зависимость $1/\chi$ от T соответствует кривой 4. Величина $1/\chi$ у таких веществ в области повышенных температур следует закону Кюри-Вейсса (см. 10.3.2), а при понижении температуры круто падает, стремясь к нулю при $T = T_c$. В точке Кюри энергия обменного взаимодействия становится равной энергии теплового движения в веществе. Как правило, переход в ферромагнитное состояние является фазовым переходом II рода и сопровождается характерными аномалиями теплоемкости, линейного расширения, гальваномагнитных и других физических свойств.

Температурная зависимость спонтанной намагниченности ферромагнетиков более сложна, чем ферромагнетиков. Зависимости $J(T)$ подрешеток часто существенно отличаются, потому самопроизвольная намагниченность ферригнетика, которая в простейшем случае является разностью намагниченностей двух подрешеток (кривая 3 на рис. 10.16), может монотонно убывать как в обычном ферромагнетике (а), возрастать при низких T , проходя через максимум (б), обращаться в нуль (в) при некоторой критической температуре T_c (точка коммеморации).

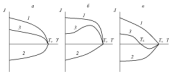


Рис. 10.16. Типичные температурные зависимости намагниченности ферригнетика (1) с двумя магнитными подрешетками (1 и 2): а – убывающая; б и в – протермализационная и нуль

Л. Нельс впервые описал (1948 г.) свойства ферригнетиков в рамках теории молекулярного поля. Молекулярное поле – собственное магнитное поле намагниченного вещества, которое создается магнитными моментами

ми составляющих его частиц. Введение этого понятия соответствует замене парного взаимодействия магнитных моментов соседних частиц взаимодействием магнитного момента частицы и некоторого среднего магнитного поля, которое создано остальными частицами. Эффективность этой теории в большой мере зависит от дальнего действия между частицами. Концепция *дальнего действия* в физике состоит в том, что взаимодействие заряженных частиц осуществляется не мгновенно, как в пустоте, а посредством электромагнитного поля, спустя конечное время.

Согласно теории Нелля, суммарная намагниченность изотропного ферромагнетика с двумя подрешетками 1 и 2

$$J = x_1 J_1 + x_2 J_2,$$

где J_1 и J_2 – намагниченности подрешеток (на грамм-ион); x_1 и x_2 – относительные концентрации ионов в подрешетках ($x_1 + x_2 = 1$).

Молекулярные поля, действующие на ионы, равны

$$H_1 = n(\alpha x_1 J_1 + \alpha x_2 J_2), \quad H_2 = n(\beta x_1 J_1 + \alpha x_2 J_2),$$

где $n = \pm 1$; n , α , β – положительные постоянные, учитывают обменные взаимодействия внутри и между подрешетками.

Намагниченности подрешеток во внешнем поле H , согласно закону Кюри-Вейса (см. 10.3.2),

$$J_1 = \frac{C}{T}(H + H_1), \quad J_2 = \frac{C}{T}(H + H_2),$$

где C – константа Кюри; T – температура.

Подобной для описания ферримагнетизма является теория спиновых волн. Спиновые волны – возбуждения, характерные для магнитоупорядоченных сред, в которых нарушение магнитного порядка не локализуется, а распространяется в виде волны. Соответствующая синхронным волнам квазичастица, являющаяся квантовым аналогом синхронной волны, получила название *магнон* (см. также 3.3.2).

В не очень сильных (наного меньше обменных) постоянных магнитных полях, не изменяющих магнитную структуру вещества, свойства ферримагнетиков такие же, как и ферромагнетиков. Ферримагнетики с коллинеарными векторами магнитных моментов (лежат на одной или параллельных прямых, как на рис. 10.14) обычно имеют типичную кривую намагничивания с насыщением и гистерезисом. Однако в ферримагнетиках существует множество неколлинеарных и некопланарных (не параллельных одной плоскости) магнитных структур. В этих случаях при доступных эксперименту напряженностях поля намагниченность насыщения может не достигаться.

Вблизи точки компенсации (T_c на рис. 10.16, а) ферримагнетики демонстрируют особые свойства. При $T = T_c$ они подобны антиферромагнетикам. Во внешних слабых, но больших значениях опрокидывающие постоянных полях, соответствующих первому (H_{C1}) и второму (H_{C2}) переходам, при $H_{C1} < H < H_{C2}$ векторы магнитных полей подрешеток устнавливаются по нормали к \mathbf{H} , вызывая так называемое «скашивание» подрешеток вдоль направления \mathbf{H} . Это значит, что в магнетике возникает неколлинеарная (угловая) фаза, в которой магнитные моменты подрешеток расположены под разными углами к \mathbf{H} . Выдав от T_c такие же изменения магнитной структуры ферримагнетиков имеют место в сильных (порядка обменных) постоянных полях.

Во внешнем переменном магнитном поле ферримагнетики проявляют феррирезонансный резонанс – избирательное поглощение энергии электромагнитного излучения в диапазоне радиочастот (ниже $6 \cdot 10^{13}$ Гц) и в ИК-диапазоне (длины волн от 1–2 мм до 0,74 мкм). Он связан с прецессией вектора намагниченности магнитных подрешеток ферримагнетика во внешнем поле. Наличие в ферримагнетике нескольких подрешеток приводит к существованию нескольких ветвей резонанса. Каждая из них характеризуется своей зависимостью $\omega(H)$ и соответствует возбуждению резонансных колебаний векторов намагниченности подрешеток относительно друг друга и/или относительно вектора \mathbf{H} .

Низкочастотная ветвь ферримагнитного резонанса соответствует прецессии вектора самопроизвольной намагниченности ферримагнетика J_S в эффективном поле $H_{\text{эф}}$. Прецессия происходит таким образом, что антипараллельность векторов намагниченности подрешеток не нарушается. Тогда резонансная частота $\omega = \gamma_{\text{эф}} H_{\text{эф}}$, для ферримагнетика с двумя подрешетками 1 и 2 $\gamma_{\text{эф}} = (J_1 - J_2)/(J_{1Z} - J_{2Z})$, где J – намагниченности, γ – магнитомеханические отношения подрешеток. Высокочастотные ветви ферримагнитного резонанса соответствуют таким видам прецессии, при которых нарушается антипараллельность векторов намагниченности подрешеток. Эти частоты пропорциональны обменным полям, действующим между подрешетками: $\omega = \gamma_0 J$, где α – константа обменного взаимодействия. Высокие частоты расположены в инфракрасном диапазоне электромагнитного спектра (см. 11.1.2).

Наиболее обширный класс ферримагнетиков составляют ферриты – уже упомянутые (10.3.3) шпинели, гранаты и гексаферриты $(\text{MeOH}(\text{Fe}_2\text{O}_4))_x$, где Me – Ba, Sr, Pb. Вторую группу образуют двойные фториды типа RNiF_7 , где R – редкоземельные элементы. К ферримагнетикам относят ряд сплавов и интерметаллических элементов, магнитная структура которых состоит из двух магнитных подрешеток, образованных Me и R. Большинство ферримагнетиков является магнитными диэлектриками или магнитными полупроводниками. Это обусловило их применение в высоко- или

сверхвысокочастотных устройствах, так как потери на вихревые токи в переменных электрических полях у материалов этого класса ничтожны.

10.4. Доменная структура магнетиков

Магнитоупорядоченные твердые тела состоят из магнитных доменов – областей магнитной структуры, которые отличаются направленными векторами намагниченности J , антиферромагнетизма L или J и L одновременно, а также формой, размерами и другими параметрами, связанными с кристаллографической структурой магнетика. Различают ферромагнитные и антиферромагнитные домены.

Ферромагнитные домены – области самопроизвольной намагниченности ферромагнитного кристалла, в которых магнитные моменты атомов ориентированы параллельно.

Впервые представление о ферромагнитных доменах предложил (1907 г.) французский физик П. Вейс (P. Weiss), чтобы согласовать существование спонтанной намагниченности железа с отсутствием магнитного момента в железном образце, не находящемся во внешнем поле. Он предположил, что образец ферромагнетика состоит из множества доменов, каждый из которых намагничен до насыщения, но их векторы намагниченности ориентированы случайным образом. Намагниченность образца представляет собой векторную сумму намагниченности его доменов.

В однодоменных частицах магнетика образование *маломольной доменной структуры*, т.е. совокупности доменов, энергетически невыгодно. В образцах с размерами, превышающими критический размер однодоменности, минимуму энергии ферромагнитного кристалла при $H = 0$ и $T < T_C$ отвечает неоднородное магнитное состояние в виде совокупности доменов с разными направлениями намагниченности. Причину возникновения магнитной доменной структуры установили (1938 г.) Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшиц. Равновесное состояние магнетика соответствует минимуму его полной энергии. Она снижается при уменьшении его *магнитоэнтальпийной энергии* – части энергии магнетика, возникшей вследствие диполь-дипольного взаимодействия атомных магнитных моментов. В приближении сплошной среды магнитоэнтальпийную энергию можно представить в виде энергии взаимодействия намагниченности J с магнитоэнтальпийным полем магнетика $H^{(m)}$:

$$W_m = -\frac{1}{2} \int JH^{(m)} dr,$$

где r – радиус-вектор диполя, интегрирование производится по объему V магнетика.

Уменьшение магнитоэнтальпийной энергии происходит спонтанно в результате дробления магнитных полюсов на поверхности образца, т.е. обра-

лования в нем ферромагнитных доменов. Обобщенное взаимодействие выстраивает элементарные магнитные моменты ферромагнетика параллельно друг другу. Вектор намагниченности J единицы объема ориентируется вдоль одной из осей легкого намагничивания. На поверхностях образца возникают магнитные полюсы (рис. 10.17, а). Часть энергии оказывается запасенной в его магнитоэстатическое поле. Эта энергия уменьшится, если часть образца будет намагничена в одном, а часть – в другом направлении. Это происходит при образовании магнитной доменной структуры (б), когда в соседних доменах векторы J ориентированы в противоположных направлениях вдоль некоторой оси легкого намагничивания.



Рис. 10.17. Магнитная структура одноосного магнитного кристалла: а – исходная (слева) и б – обобщенная (справа); J – поле образования доменов

Существование доменов было экспериментально доказано (1931 г.) Н.С. Акуловым и независимо от него немецким физиком Ф. Витером (F. Vitter). Разработанный ими метод визуализации доменных стенок с помощью магнитных суспензий описан в 13.5.5. В настоящее время для наблюдения доменной структуры используют методы, основанные на эффектах Керра и Фарадея, электронную микроскопию (см. 13.1.2), магнитную нейтронную дифракцию, рентгеновскую топографию.

Ферромагнитные домены имеют размеры порядка 10^1 – 10^3 см, их можно наблюдать с помощью микроскопа. Формы доменов на поверхности и внутри ферромагнитного кристалла не одинаковы. В массивных образцах с размерами, превосходящими размер домена, поверхностная доменная структура более сложна, чем внутренняя (рис. 10.18). В тонких пластинках, толщина которых меньше размера домена, доменная структура на поверхности и внутри пластинки может быть одинаковой.



Рис. 10.18. Две формы у поверхности высокоуглеводородного кристалла: а – стена образования, б – стена истончения. Стрелками показаны направления векторов J

При описании ферромагнитных доменов общее понятие «доменная стенка» заменяют более узкими терминами «стена Блоха» и «стена Нееля». Это – разделяющие соседние домены слои, в которых происходит поворот вектора намагниченности от направления в одном домене к направлению в соседнем домене. В пределах стенки Блоха этот поворот осуществляется таким образом, что на ее поверхности не возникают магнитные полюсы. Понятие «стена Нееля» используют при описании доменной структуры тонких (толщиной порядка 10 нм) ферромагнитных пленок. Свободная энергия таких пленок минимальна, если в пределах стенки Нееля изменение направления вектора намагниченности домена происходит в плоскости пленки.

Специфической разновидностью доменных структур в ферромагнитных пленках являются цилиндрические *магнитные домены* (ЦМД), имеющие форму цилиндра и направление намагниченности, противоположное намагниченности остальной части пленки (рис. 10.19). Они могут образовываться при намагничивании пленки во внешнем магнитном поле H , направленном вдоль оси ее легкого намагничивания. Среднее значение d имеет порядок 0,1 – 100 мкм. В поле H , неоднородно распределенном по плоскости пленки, ЦМД перемещаются в области с более слабым полем, где их энергия снижается.

Рис. 10.19. Цилиндрические магнитные домены в тонкой ферромагнитной пленке с одноосной анизотропией: d – диаметр ЦМД; 2 – пленка; d – диаметр домена. Светлые стрелки – вектор намагниченности домена, темные – остальной части пленки



Ферромагнитные пленки с ЦМД применяют в устройствах для записи и обработки информации. Для характеристики ЦМД-материалов используют так называемый фактор качества $Q = K_u 2M_s J_s^2$, где K_u – константа одноосной анизотропии, J_s – намагниченность насыщения. В ЦМД-материалах $Q > 1$. *Доминородельская структура* – устройство, служащее для продвижения ЦМД по поверхности ЦМД-пленки. Чаще всего это

совокупность пермаллоевых элементов (аппликаций), определенным образом расположенных на пленке и помещенных во вращающееся (в плоскости пленки) магнитное поле. В последние десятилетия вместо аппликаций применяют доменораздвигающие структуры, полученные методом ионной имплантации, и так называемые структуры с токовым управлением. Это системы из нанесенных на ЦМД пленку одного-двух слабых металлических отверстимых проводящих покрытий, через которые пропускают ток. На основе ЦМД систем в 1980-е годы были разработаны магнито-оптические диски с рекордными быстродействием и плотностью записи информации (10^9 бит/см²).

Намагничивание ферромагнитного образца, имеющего нулевой магнитный момент при $H = 0$, сопровождается изменением формы и ориентации доменов. В слабых полях увеличивается объем доменов с векторами намагниченности, направленными в сторону H , за счет доменов с энергетически невыгодной ориентацией. Это обуславливает смещение доменных стенок. Процесс намагничивания ферромагнетиков в слабых магнитных полях обратим: при снятии поля домены восстанавливают исходную форму и размеры. В сильных полях рост доменов, ориентированных вдоль H , усиливается за счет «включения» необратимых процессов. Обратимому смещению доменных стенок препятствуют дефекты кристаллической структуры ферромагнетика. Чтобы преодолеть их сопротивление, доменная стенка должна получить от поля H достаточно большую энергию. После снятия сильного намагничивающего поля дефекты мешают доменным стенкам вернуться в исходное положение.

Изменение вектора J при движении доменной стенки описывает уравнение Гильберта (Th. Gilbert, американской физик, 1955 г.)

$$\frac{dJ}{dt} = -\gamma \left[J \left(B_{\text{eff}} - \frac{\alpha}{|J|} \frac{dJ}{dt} \right) \right],$$

где γ – магнитомеханическое отношение; B_{eff} – индукция эффективного магнитного поля; $\alpha = \lambda / J_s$; λ – положительная постоянная; J_s – намагниченность насыщения.

Процессы необратимого смещения стенок обуславливают эффект Баркгаузена – скачкообразное изменение намагниченности ферромагнетиков при плавном изменении напряженности внешнего магнитного поля. При некотором значении возрастающего поля доменная стенка преодолевает препятствие и перемещается скачком без увеличения поля. Из-за подобных задержек кривая намагничивания имеет ступенчатый вид (рис. 10.20). Это явление, доказывающее существование доменной структуры, открыто (1919 г.) немецким физиком Г.Г. Баркгаузеном (H.G. Barkhausen). С его помощью был определен объем отдельного домена (10^{-6} – 10^{-9} см³).



Рис. 10.20. Зависимость намагниченности ферромагнетика от величины внешнего магнитного поля

В сильных полях намагниченность ферромагнитных образцов выходит на так называемое техническое насыщение (J_t на рис. 10.6), после которого имеет место очень медленное возрастание намагниченности до J_s . Это вызвано тем, что при $T \neq 0$ К не все магнитные моменты внутри доменов ориентированы параллельно. В сильном поле достигается параллельная ориентация всех разориентированных тепловыми колебаниями магнитных моментов и намагниченность образца приближается к величине абсолютного насыщения. *Парапроцесс* (истинное намагничивание) – увеличение абсолютной величины магнитного момента ферромагнетика благодаря ориентированию действительно сильного магнитного поля на магнитные моменты микрочастиц, разориентированных тепловым движением.

Общим термодинамическим критерием равновесного распределения доменной структуры в ферромагнетике является минимальное значение полного термодинамического потенциала образца. Этот потенциал сложным образом зависит от внешних условий – температуры, электромагнитных полей, напряженного и структурного состояния, формы и размеров образца.

Максимальное старение – изменение магнитных свойств (намагниченности и др.) ферро- и ферромагнетиков со временем. Происходит под влиянием внешних воздействий (магнитных полей, колебаний температуры, вибраций) и связано с изменением доменной структуры твердого тела.

Антиферромагнитные домены – области антиферромагнитного кристалла, в которых вектор антиферромагнетизма L однороден. В простейшем случае вектор L равен разности намагниченностей двух соседних подрешеток (см. 10.3.4). На рис. 10.21 приведена двумерная модель доменной стенки между доменами с противоположными направлениями L . Такие стенки получили название *S*-стенок (*spin rotation*), а соответствующие домены – *S*-домены.

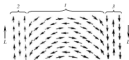


Рис. 10.21. Направление магнитных моментов в области (1), (2) и (3), разделяющей пару антиферромагнитных доменов (2 и 3)

Доменная структура идеальных антиферромагнетиков термодинамически неустойчива, однако ее существование в большинстве антиферромагнетиков экспериментально подтверждено. Наличие примесей и дефектов кристаллической решетки обуславливает стабильность антиферромагнитных доменов. Образование последних можно представить следующим образом. В процессе охлаждения парамагнетика при переходе через точку Неелы (см. рис. 10.12, кривая 2) в нем возникает антиферромагнитный порядок в результате одновременного появления нескольких зародышей со случайным направлением вектора L . На границах между растущими зародышами регулярное антиферромагнитное чередование магнитных моментов нарушается, приводя к образованию доменных стенок.

В одинаковых кристаллах с анизотропией типа «легкая плоскость» существует несколько осей легкого намагничивания (3 – в тригональных, 4 – в тетрагональных, 6 – в гексагональных кристаллах). Установление в них антиферромагнитного порядка сопровождается существенным снижением кристаллографической симметрии. Кроме S -доменов в них могут возникать домены с векторами L , повернутыми друг относительно друга на 120, 90, 60°. Их называют двойковыми или T -доменами (от angl. *twin* – двойник). Образование магнитных T -доменов сопровождается двойковым кристаллом (см. 3.1.7).

В антиферромагнетиках со слабым ферромагнетизмом при повороте вектора намагниченности на 180° на такой же угол меняется и направление вектора антиферромагнетизма L . С помощью слабого внешнего магнитного поля удается привести такой антиферромагнетик в однодоменное состояние.

Наблюдать антиферромагнитные домены значительно труднее, чем ферромагнитные, поскольку магнитные моменты противоположного направления в смежных S -доменах компенсируют друг друга, значительно уменьшая регистрируемую при наблюдении величину.

10.5. Магнитная релаксация

Магнитная релаксация – процесс установления термодинамического равновесия в системе магнитных моментов вещества.

Магнитные свойства вещества (за исключением диамагнетиков) являются следствием существования у электронов и ядер собственных микроскопических магнитных моментов, которые связаны со спином электронов и ядер и образуют так называемую спиновую систему (СС). Слабая связь спинов с перемещениями частиц (колебаниями кристаллической решетки, движением электронов проводимости в кристалле) делает СС квинзетической подсистемой конденсированного тела. Поэтому равновесие в СС магнитоупорядоченных твердых тел (ферро- и антиферромагнетиков) устанавливается раньше, чем все тело придет в состояние равновесия. Процесс установления равновесия в спиновой подсистеме конденсированного тела

и есть магнитная релаксация. Релаксация, при которой полная энергия СС не меняется, а лишь перераспределяется между степенями свободы магнитных моментов, называется спин-спиновой. Магнитная релаксация, изменяющая полную энергию СС, называется спин-решеточной.

Парамагнетики, находящиеся в равновесном состоянии при температуре T во внешнем магнитном поле напряженностью H , имеют равновесное значение и намагниченности J_0 , направленной вдоль H . Изменение величины и направления H приводит к магнитной релаксации, в процессе которой J стремится к новому равновесному значению. Релаксация продольной и поперечной (по отношению к направлению H) составляющих вектора намагниченности происходит с разными скоростями. Соответственно различают времена продольной τ_1 и поперечной τ_2 релаксации (как правило, $\tau_1 > \tau_2$). Для описания обоих видов релаксации американский физик Ф. Блок предложил (1946 г.) феноменологическое уравнение

$$\frac{dJ}{dt} = \gamma [JH] - i \frac{J_x}{\tau_2} - j \frac{J_y}{\tau_2} - k \frac{J_z - J_0}{\tau_1}, \quad (10.6)$$

где γ – магнитомеханическое отношение для электронов или ядер (см. 10.3.3); i, j, k – единичные векторы вдоль осей x, y, z ; поле H направлено вдоль оси z . Первое слагаемое в правой части уравнения (10.6) описывает ларанговскую прецессию вектора J вокруг направления H с частотой $\omega_L = \gamma H$. Второе и третье слагаемые соответствуют поперечной релаксации. Источником такой релаксации могут быть как спин-спиновые, так и спин-решетчатые взаимодействия. Последнее слагаемое описывает продольную релаксацию.

Различная природа продольной и поперечной релаксации проявляется в разных зависимостях магнитной релаксации парамагнетиков от температуры.

Магнитоупорядоченные вещества (ферро-, ферри- и антиферромагнетики) характеризуются сильным обменным взаимодействием между электронами, которое обуславливает определенную ориентацию их спинов относительно друг друга. Это приводит к коллективизации процессов магнитной релаксации, т.е. равновесное распределение энергии происходит между собственным твердому телу типами коллективных колебаний магнитных подсистем.

В простейшем случае магнитную релаксацию в ферромагнетиках описывают как затухание прецессии вектора J вокруг направления эффективного поля $H_{\text{эф}} = H + H_A$, где H_A – поле магнитной анизотропии, связанное с осью легкого намагничивания. Для этого используют приведенное в 10.3.4 феноменологическое уравнение Ландау–Лифшица, которое можно записать в виде

$$\frac{dJ}{dt} = \gamma [JH_{\text{вн}}] - \frac{\lambda}{J_e} [J [JH_{\text{вн}}]].$$

Второе слагаемое в правой части уравнения характеризует момент «сил трения», эффективность которых определяет релаксационный параметр λ . Согласно уравнению (10.7), длина вектора J постоянна, так что затухание прецессии вектора J сводится лишь к изменению его проекции J_z на направление $H_{\text{вн}}$.

В общем случае магнетная релаксация в магнитоупорядоченных телах протекает значительно сложнее. Под действием постоянного и переменных внешних магнитных полей в магнетике может установиться стационарное неравновесное состояние – *магнитные колебания*, или *волны*, диссоциации (рассеяние) которых определяется процессами магнитной релаксации.

Магнитная релаксация в ферромагнетиках и антиферромагнетиках происходит под действием тех же механизмов, что и в ферромагнетиках, но ее проявление осложнено наличием нескольких магнитных подрешеток. Сплавные стекла (см. 3.2.2) характеризуются широким спектром времен магнитной релаксации и длительной релаксацией метастабильных магнитных состояний.

Динамика спинов демонстрирует магнитную релаксацию, которая подчиняется обычным законам взаимодействия электронов (связанных или свободных) и магнитного поля. Для них характерно явление, называемое *циклотронным резонансом* – резонансное поглощение энергии электромагнитных волн помещенными в постоянное магнитное поле электронными проводниками и полупроводниками, которое происходит, когда частота электромагнитных волн равна или кратна так называемой *циклотронной частоте* электронов. *Циклотронная (спинмагнитная) частота* – частота вращения электронов, движущихся по спирали с осью вдоль постоянного магнитного поля H , зарегистрированная в плоскости, перпендикулярной H :

$$\omega_c = |e|H / (m^*c),$$

где e – заряд; m^* – эффективная масса электрона (см. 5.4.3). С ростом частоты ω электрон движется по раскручивающейся спирали и поглощаемая им энергия возрастает. Рассеяние электронов в твердом теле ограничивает это возрастание: поглощаемая энергия имеет максимум при $\omega = \omega_c$. Циклотронный резонанс наблюдается при $\omega_c \tau \gg 1$, где τ – время релаксации импульса электрона. Ширина линии циклотронного резонанса в диамagnetиках определяется длиной свободного пробега электронов. Исключение составляет аномально сильные диамagnetики – сверхпроводники. Про-

цессы магнитной релаксации наиболее существенны в сверхпроводниках второго рода (см. 9.7).

Исследование магнитной релаксации осуществляют резонансными методами: электронный парамагнитный резонанс, ядерный магнитный, ферро-, ферри-, антиферромагнитный резонансы (см. 13.3.1). Изучение магнитной релаксации дает информацию о спиновых, спино-фононовых и электронно-ядерных взаимодействиях, а также об атомно-молекулярной подвижности в конденсированных средах. Магнитная релаксация играет существенную роль:

- в работе устройств магнитной памяти, определяя во многих случаях их частотный диапазон и быстродействие;

- при получении сверхнизких температур методом адиабатического размагничивания;

- в работе квантовых парамагнитных усилителей (лазеров);

- в реализации эффектов динамической поляризации ядер: 1) *эффекта Оверхаузера* (предсказан (1953 г.) американским физиком А. Оверхаузером (А. Overhauser)), состоящего в резком возрастании интенсивности ядерного магнитного резонанса при насыщении в том же веществе уровней электронного парамагнитного резонанса, и 2) явления *ориентации ядер*, т.е. упорядочения пространственной ориентации спинов ядер, преимущественно под определенным углом к выбранному направлению.

10.6. Магнитоstriction

Магнитоstriction (от лат. *stricto* – сжатие, натягивание) изменение формы и размеров кристаллического тела при намагничивании. Вызывается изменением энергетического состояния кристаллической решетки в магнитном поле и как следствие – расстояний между узлами решетки. Это явление открыто (1842 г.) английским ученым Дж. Джоулем (J. Joule). Относительное удлинение образцов ($\Delta l/l$) в результате магнитоstriction имеет порядок в ферро- и ферримагнетиках (Fe, Ni, Co, Cd, Tb, ферриты) $\sim 10^{-3}$ – 10^{-2} ; в антиферро-, пара- и диамагнетиках 10^{-6} – 10^{-3} . Эффект, обратный магнитоstriction, – *Виллари-эффект* – изменение намагниченности твердого тела при его деформации, открыт (1865 г.) итальянским физиком Э. Виллари (E. Villari). Его причина – изменение под действием механических напряжений доменной структуры ферромагнетика, определяющей его намагниченность. *Пьезомагнетизм* (пьезомагнитный эффект, слабый ферромагнетизм) – возникновение в твердом теле спонтанного магнитного момента при наложении упругих напряжений. Пьезомагнетизм может существовать только в антиферромагнетиках и ферромагнетиках и принципиально невозможен в пара- и диамагнетиках. Он возникает из-за нарушения коллинеарности (см. рис. 10.5) или изменения относительной величины векторов намагниченности магнитных подрешеток антиферромагнети-

ков и вызван упругой деформацией кристаллической решетки. *Пьезомагнетизм* – магнетизм, проявляющийся пьезомагнитный эффект. Термодинамический анализ пьезомагнетизма, выполненный В.Фойгтом в 1928 г., основан на разложении термодинамического потенциала Φ магнетика:

$$\Phi = \Phi_0 - \sum_{ijk} \Lambda_{ijk} H_i \sigma_j \sigma_k,$$

где Φ_0 – исходный термодинамический потенциал; i, j, k принимают значения от 1 до 3; Λ_{ijk} – модуль пьезомагнетизма; σ_j – приложенное упругое напряжение, одна из компонент тензора упругости; H_i – магнитное поле в направлении i . Пьезомагнитный момент в кристалле $m_i = -d\Phi / dH_i = \Lambda_{ijk} \sigma_j \sigma_k$.

С позиций теории магнетизма магнитоstriction – результат проявления, во-первых, электрического обменного и, во-вторых, магнитного взаимодействий в твердых телах. Соответственно в них реализуется два разных по природе вида магнитоstrictionной деформации кристаллической решетки, происходящие при изменении:

1) диполь-дипольного и спин-орбитального взаимодействий ивверочности, а также взаимодействия электронного облака атома с внутркристаллическим полем;

2) обменных сил между атомами и между электронами.

Так называемая *линейная магнитоstriction* происходит при намагничивании ферро- и ферримагнетиков в полях $0 < H < H_c$, когда образец достигает технического насыщения в результате смещения доменных стенок и поворота магнитных моментов доменов вдоль поля. Оба процесса обуславливают анизотропное изменение равновесных расстояний между узлами кристаллической решетки. *Линейная магнитоstriction* проявляется в изменении формы кристалла почти без изменения его объема. Она характерна для пьезомагнетиков.

Объемная магнитоstriction происходит по механизмам обменного взаимодействия в области намагничивания ферромагнетиков выше технического насыщения (парапроцесс). В кубических кристаллах она изотропна, в гексагональных анизотропна, мала адан и велика вблизи точки Кюри, а в так называемых зонных ферромагнетиках очень велика даже при гелиевых температурах (*зонный ферромагнетизм* – магнетизм металлов и сплавов, интерпретируемый в рамках зонной теории). Большая магнитоstriction парапроцесса связана с разрушением существующих в ферро- и ферримагнетиках неколлинеарных и образованием коллинеарных магнитных структур, что сопровождается сильным изменением обменной энергии. Магнитоstriction относят к так называемым четным *магнетным эффектам*, так как ее величина и знак не зависит от направления по-

ля **H**. На рис. 10.22 показаны типичные зависимости магнитоstriction металлов, их соединений и сплавов от **H**.

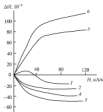


Рис. 10.22. Зависимость продольной магнитоstriction от напряженности внешнего магнитного поля для Fe (кривая 7), Co (2), Ni (4), NiFe₂O₄ (6), сплавов Fe (40–50) + Co (50) и Fe (40) + Pt (54) (кривые 5 и 6)

Видно, что у Fe продольная магнитоstriction (в направлении поля **H**) в слабом магнитном поле положительна (т.е. приводит к удлинению образца), а в более сильном отрицательна (укорочение). Для Ni и Co при всех значениях поля продольная магнитоstriction отрицательна. Большинство сплавов, в том числе Fe–Pt и Fe–Co, имеют положительную магнитоstriction. Необычайно высокую – аномальную – магнитоstriction – демонстрируют некоторые редкоземельные металлы (Tb и Dy), их сплавы и феррит-гранат Tb₂Fe₃O₇. Природа гигантской магнитоstriction связана с сильным взаимодействием анизотропного обложка *f*-электронов атомов и внутривещного магнитного поля. Эффект спонтанной магнитоstriction в ряде случаев компенсирует тепловое расширение ферро-, ферри- и антиферромагнетиков, приводя к аномально малому (от 5–11 до 1,0–1,5 %) коэффициенту теплового расширения (*аномар-эффект*). Большие аномалии модулей упругости, возникающие в некоторых ферро- и антиферромагнитных сплавах (алмазах) благодаря спонтанной магнитоstriction, обуславливают малые значения температурных коэффициентов их модулей упругости. Металоstriction – дополнительная деформация ферро- и ферримагнетиков, которая возникает при наложении механической нагрузки, изменяющей их намагниченность. Магнитоstriction очень чувствительна к различным магнитным процессам и магнитным фазовым переходам, поэтому измерение ΔL образцов широко используют при магнитных исследованиях. Магнитоstrictionные преобразователи применяют в излучателях и приемниках звука, фильтрах и стабилизаторах частоты, линиях задержки в радио- и акустических устройствах.

10.7. Магнетизм в науке и технике

Огромный диапазон магнитных явлений, простирающийся от магнетизма элементарных частиц до магнетизма космических тел, объясняет глубокий интерес к магнетизму со стороны многих наук (физики, астрофизики, химии, биологии) и его широкое применение в технике.

Все современные науки в той или иной мере используют представления магнетизма.

Физика элементарных частиц, ядра, атомов и молекул, жидкостей, твердого тела и другие разделы физики конденсированного состояния имеют глубокую внутреннюю взаимосвязь с физикой магнитных явлений. *Маломольная гидродинамика* изучает движение электропроводящих сред (жидких металлов, электролитов, плазмы) в магнитном поле. В *маломольных* исследуют явления, связанные с испусканием, распространением и поглощением света в конденсированных телах, помещенных в магнитное поле.

Астрофизика – раздел астрономии, предметом которого являются физические свойства небесных тел и протекающие в них и в космическом пространстве процессы. Многие положения теоретической астрофизики основаны на фундаментальных закономерностях и теориях магнетизма. *Земной магнетизм* (геомагнетизм) – раздел геофизики, где исследуют распределение в пространстве и изменение во времени магнитного поля Земли, а также связанные с ним физические процессы в Земле и атмосфере.

Гидромагнитное динамо – гипотеза, объясняющая происхождение магнитного поля Земли: движение вещества в электропроводящем жидком ядре Земли приводит к возбуждению магнитного поля аналогично тому, как это происходит в динамомашине с самовозбуждением. *Маломольная разведка* – метод разведочной геофизики, основанный на регистрации изменения напряженности магнитного поля Земли.

Маломольная сфера Земли и планет – область околопланетного пространства, физические свойства которой определяются магнитным полем планеты и его взаимодействием с потоками заряженных частиц космического происхождения. *Маломольные бури* – сильные возмущения магнитного поля Земли, вызываемые воздействием потоков солнечной плазмы на магнитосферу Земли. *Солнечная разведка* – электромагнитное и корпускулярное излучение Солнца. *Солнечный магнетизм* – магнитные поля на Солнце, упорядочивающие движение солнечной плазмы. *Магнитные поля галактик* существуют в межзвездном газе галактик и по масштабу значительно превышают размеры звезд. *Магнитные звезды* обладают сильными магнитными полями и аномальным химическим составом.

Маломольная химия – раздел физической химии, изучающий взаимосвязь магнитных и физических свойств веществ. Первым магнетохимическим подходом к изучению строения конденсированных сред считают известные правила французского химика П. Паскаля (P. Pascal, 1910 г.), связы-

важные магнитную восприимчивость органических соединений с суммой атомных магнитных восприимчивостей и природой химических связей в молекулах. Современный этап магнетохимии предусматривает анализ химических превращений вещества с привлечением представлений теории магнетизма и расчетов квантово-химических методов. Измерение магнитной восприимчивости стало одним из наиболее точных аналитических методов определения каталитической активности металлов и позволило получить новые данные об электронных взаимодействиях при химическом катализе.

Магнитобиология – раздел биофизики, в котором изучают влияние внешних магнитных полей на живые организмы, а также создаваемые последними магнитные поля. *Магнитные поля биологических объектов* (биомagnetизм) возникают следующим образом. Жизнедеятельность организмов сопровождается протекающим очень слабым током – биотоком, порождающим электрическую активность клеток (мышечных и нервных). Биоток генерирует биомagnetное поле с индукцией 10^{-11} – 10^{-12} Тл. Применение магнитных полей в медицине позволяет решать актуальные задачи регулируемой доставки лекарств в больные органы, лечения заболеваний путем дозированного воздействия на организм электромагнитных полей и диагностики (магнитная томография).

Техническое применение магнетизма имеет диапазон от электронной и ядерной техники до машиностроения.

Магнитные линзы – магнитные поля определенной конфигурации для фокусировки пучков заряженных частиц. Их создают соленоидами в сочетании с ферромагнетиками, концентрируя магнитные поля вдоль оси пучка. Магнитные линзы применяют в электронных и ионных микроскопах, ускорителях заряженных частиц и др.

Магнитная запись информации, представленной в форме электрических сигналов, основана на изменении остаточной намагниченности участков магнитного слоя носителя – магнитной ленты, барабана, диска и т.п. Ее осуществляют в магнитофонах и запоминающих устройствах с помощью магнитной головки: при записи электрические сигналы возбуждают в головке магнитное поле, действующее на носитель; при воспроизведении магнитное поле носителя индуцирует в головке электрические сигналы.

Магнитное дилемное – действие магнитного поля на электропроводящую жидкость или на плазму, направленное по нормали к силовым линиям поля. Его реализуют с помощью полей специальной конфигурации – магнитных ловушек. Природная магнитная ловушка – магнитное поле Земли.

Магнетогидродинамический генератор (МГД генератор) – энергетическая установка, в которой энергия электропроводящей среды (жидкие металлы, электролиты, плазма), движущейся по каналу в магнитное поле, непосредственно преобразуется в электрическую энергию. Под действием

магнитного поля в среде происходит пространственное разделение разноименно заряженных частиц, которые улавливаются собирающими электродами. Между ними возникает разность потенциалов, а в подключенной к электродам внешней цепи – электрический ток. Идея МГД – преобразования энергии была высказана (1831 г.) М. Фарадеем, принципы устройства МГД-генератора – в 1907–1922 годах, а практическая реализация стала возможна в конце 1950-х годов в связи с развитием магнитной гидродинамики и аэрокосмической техники.

Магнитные материалы применяют в технике для изготовления магнитопроводов, постоянных магнитов, носителей информации и т.д. Их подразделяют на две большие группы: магнитно-мягкие, используемые в основном как проводники магнитного потока; магнитно-твердые, используемые как источники магнитного поля, т.е. материалы для постоянных магнитов. *Магнитно-мягкие материалы* намагничиваются до насыщения и перемагничиваются в слабых магнитных полях напряженностью H порядка $10-10^3$ А/м. Характеризуются высокой магнитной проницаемостью и, низкой коэрцитивной силой H_c , малыми потерями на гистерезис и вихревые токи. Различают магнитно-мягкие материалы для техники слабых токов (пермаллой, смесанные ферриты, ферриты-гранаты), электротехнические стали, материалы специального назначения (термомагнитные сплавы, магнитоотражающие материалы). *Магнитно-твердые материалы* намагничиваются до насыщения и перемагничиваются в сильных магнитных полях $H \sim 10^3-10^4$ А/м.

Основными параметрами, характеризующими магнитно-твердые материалы, являются остаточная магнитная индукция B_r , коэрцитивная сила по индукции H_c и по намагнитченности H_{cJ} , максимальная удельная магнитная энергия $(WH)_{max}$. Магнитно-твердые материалы должны обладать возможно большим показателем (WH) , поскольку для различных материалов B_r изменяется значительно меньше, чем H_c , магнитно-мягкие и магнитно-твердые материалы разделяют по значению коэрцитивной силы. Граница этого раздела в значительной мере условна. К магнитно-мягким относят материалы с $H_c = 0,4 - 4000$ А/м, к магнитно-твердым – с $H_c \geq 4000$ А/м. Типичные магнитно-твердые материалы для постоянных магнитов – сплавы Fe-Al-Ni-Co, Fe-Co-Mn, Fe-Co-V, Pt-Co, некоторые ферриты, соединения редкоземельных элементов с кобальтом. Параметры свойств магнитных материалов приведены в табл. 10.5.

Магнитометры – приборы для измерения напряженности, направления и градиента магнитного поля. Подробнее вопросы измерения магнитных полей рассмотрены в 13.5.

Магнитное экранирование (магнитная защита) – защита объекта от воздействия постоянных и переменных магнитных полей. Современные исследования в ряде областей науки (физика, геология, палеонтология, биомагнетизм) и техника (космической транспорт, атомная энергетика,

материаловедение) часто связаны с измерениями очень слабых магнитных полей (10^{-11} – 10^{-9} Тл).

Таблица 10.5. Магнитные свойства технических магнетиков

Материал	H_c , А/м	B_r , Тл	Δ_r , Тл	$(\sigma/B)_{max}$, кДж/м ³
<i>Магнитно-мягкие</i>				
Железо технически чистое	64	2,15	–	–
Электромагнитно-мягкий стали	60–95	1,5–1,8	–	–
Сплавы Fe–Ni–Co	до 80	0,5–1,5	–	–
Ферриты на основе Ni–Zn и Mn–Zn	до 2000	–	0,1–0,3	–
Магнитогидроэлектрики на основе:				
оксидов (сплав Al–Fe–Si)	390–500	0,2–0,5	0,015–0,055	–
перхлоратов (сплав Fe–Ni с присадками)	100	0,75	0,005–0,025	–
<i>Магнитно-твердые</i>				
Мартеновские стали для постоянных магнитов	$(5–12) \cdot 10^3$	–	0,8–1,0	0,6–1,4
Диффузионно-термически сплавы ЮНДК (Fe–Ni–Al–Co)	$(40–145) \cdot 10^3$	–	0,5–1,4	до 40
Сплавы Fe–Co	$(240–400) \cdot 10^3$	–	0,65–0,80	28–47
Ферриты бария и стронция	$(150–220) \cdot 10^3$	–	0,17–0,40	2–15
Сплавы Co с редкоземельными элементами (Sm, Pr)	$(640–1300) \cdot 10^3$	–	0,77–0,90	53–72

Примечание. Для магнитно-твердых материалов приведены значения критической силы поля по намагниченности H_c .

Внешние магнитные поля (поле Земли, магнитные шумы от электрических сетей и городского транспорта) создают сильные помехи для работы магнитометров. Магнитную защиту объектов осуществляют с помощью ферромагнитных экранов из материалов с высокой магнитной проницаемостью μ , низкой остаточной индукцией B_r и малой коэрцитивной силой H_c . Экраны из металлов с высокой электропроводностью (Cu, Al и др.) служат для защиты от переменных магнитных полей. Действие сверхпроводящих экранов основано на эффекте Мейснера – полном вытеснении магнитного поля из сверхпроводника (см. 9.7). Активную защиту от помех осуществляют с помощью компенсирующих катушек, создающих магнитное поле, равное по величине и противоположное по направлению полю помехи.

Сверхсильные магнитные поля имеют напряженность $H \geq 40$ – 80 МА/м (граница условия). Нижнее значение (40 МА/м) соответствует максимальной значению стационарного поля, которое доступно средствами современной техники, верхнее (80 МА/м) – полю, кратковременное действие которого разрушает магнитные катушки. В природе встречается значительно более сильные поля: $\sim 10^3$ МА/м у пульсаров – быстровращающихся нейтрон-

ных звезд; 10^9 МА/м при гравитационном коллапсе звезд; 10^7 – 10^8 МА/м вблизи ядер свободных атомов. Начало исследованиям сверхсильных магнитных полей положил П.Л. Капица, получивший (1924–1927 гг.) в импульсном режиме поле $H = 32$ МА/м. В физике твердого тела сверхсильные магнитные поля применяют при исследованиях гальваномагнитных, термомагнитных, магнитооптических и резонансных явлений. Получение таких полей связано с проблемой прочности материалов. Магнитное давление ($p = H^2 / 8\pi$) поля $H = 50$ МА/м составляет $\sim 10^9$ Па, что превышает статическую прочность большинства металлов. Другую проблему – создание источников тока большой мощности – решают путем применения электромагнитов с обмоткой из сверхпроводящих материалов.

Магнитное обогащение (магнитная сепарация) – метод разделения минералов или отделения их от «пустой» породы, основанный на различиях в их магнитных свойствах. Применяют при обогащении железных, марганцевых, титановых руд.

Магнитная дефектоскопия – определение дефектов в машиностроительных изделиях из ферромагнетиков (главным образом из конструкционной стали) путем регистрации искажений магнитного поля вблизи дефектов.

Магнитная подвеска – бесконтактная (с зазором до 30 см) фиксация транспортного средства над путевым устройством. Ее изобрел (1934 г.) немецкий инженер Г. Кеннер (G. Kenner). Подвеску осуществляют по принципу отталкивания (с помощью постоянных магнитов или электромагнитов на транспортном средстве и токоведущих обмоток, уложенных в путь) либо притяжения (регулируемые электромагниты). Скорость транспортных средств на магнитной подвеске достигает 500 км/ч.

* * *

Миленизм – фундаментальное свойство конденсированных сред. Его изучение в значительной мере обусловило прогресс физики и дало множество оригинальных и высокоэффективных технических применений, без которых нельзя представить современное состояние общества. Решения научных и прикладных задач миленизма в течение нескольких веков являлись в числе актуальнейших проблем науки. В процессе изучения миленизма были открыты многие физические законы и эффекты, составившие фундамент естественных наук – физики, химии, биологии, астрономии. Успехи в исследовании миленизма привели к выведению предсказываемого магнитного поля Земли, других планет и астрономических объектов, а также роли магнитных полей в космическом пространстве. Понимание основных закономерностей проявления миленизма необходимо каждому профессионально работающему исследователю.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ С КОНДЕНСИРОВАННЫМИ СРЕДАМИ

Излучение – процесс испускания или поглощения частиц источником в окружающей среде. Излучение подразделяют на три основных вида: электромагнитное, радиоактивное и звуковое (звук). Основы классической электромагнитной теории излучения заложены в середине XIX в. английскими физиками М. Фарадеем (M. Faraday) и Дж. Максвеллом (J. Maxwell). Классическая теория (электродинамика) объяснила многие закономерности процесса излучения, но не могла удовлетворительно описать нестационарное излучение, спектры атомов и молекул. Эти и ряд других проблем удалось решить в рамках квантовой теории излучения, основоположником которой считали немецкого физика М. Планка (M. Planck). Он впервые показал (1902 г.), что атомные системы испускают электромагнитные волны не непрерывно, а порциями (квантами). Теоретические основы квантовой теории излучения заложил лауреат Нобелевской премии немецкий физик А. Эйнштейн (A. Einstein), датский физик Н. Бор (N. Bohr) и французский физик Л. де Бройль (L. de Broglie).

Явление радиоактивности открыто в 1896 г. французским физиком А. Беккерелем (A. Becquerel), который обнаружил испускание ураном неизвестного ранее проникающего излучения. Вскоре английским физиком Э. Резерфордом (E. Rutherford) и французскими физиками П. и М. Кюри (P. et M. Curie) было установлено наличие трех видов радиоактивного излучения – α - и β -частиц и γ -лучей. В 1934 г. французские физики И. и Ф. Жолио-Кюри (I. et F. Joliot-Curie) открыли искусственную радиоактивность – распад с образованием позитронов (β^+ -распад). В 1940 г. открыли новый тип радиоактивности – спонтанное деление ядер (советские физики К.А. Петружак и Г.Н. Флеров), сопровождающееся испусканием нейтронов и γ -квантов. За работы, связанные с открытием и исследованием радиоактивности, присуждено более десяти Нобелевских премий по физике и химии, в том числе А. Беккерелю, П. и М. Кюри, итальянскому физiku Э. Ферми (E. Fermi), Э. Резерфорду, И. и Ф. Жолио-Кюри, венгерскому радиохимику Д. Хевези (G. Hevesy), немецкому химику О. Гану (O. Hahn), американским физикам Э. Макмиллану (E. McMillan) и Г. Сиборгу (G. Seaborg) и др.

Учение о звуке (акустика) – одна из самых древних областей естественных наук. Еще Пифагор (древнегреческий математик, VI в. до н.э.) обнару-

рассчит связь между высотой слышимого тона и длиной струны. Ярмистель (французский ученый, IV в. до н.э.) объяснил это образованием звука от препятствий. Леонардо да Винчи (L. da Vinci, итальянский живописец, ученый, инженер, XV–XVI вв.) сформулировал принцип независимости распространения звуковых волн от размер источников. Итальянский ученый Г. Галилей (G. Galilei, начало XVII в.) обнаружил, что высота звука зависит от частоты, а интенсивность – от амплитуды колебаний. С конца XVII до начала XX в. акустика развивалась как раздел механики. На базе механики Ньютона, теории упругости Гука и принципа волнового движения Гюйгенса (H. Huygens, голландский физик, XVII в.) были созданы общие теории механических колебаний, излучения и распространения звуковых волн в среде, интерференции и дифракции волн. С 1920-х годов началась новая эра развития акустики, связанной с появлением радиочастотной и применением инфра- и ультразвука. Появились новые области применения акустики – атмосферная, гео- и гидроакустика. В середине XX в. началось быстрое развитие биологической акустики, результаты которой используются в системах передачи речи, теории информации и связи, медицине, биофизике и др.

11.1. Электромагнитное излучение

Электромагнитное излучение представляет собой взаимосвязанные колебания электрического E и магнитного H полей, составляющих единое электромагнитное поле. Распространение электромагнитных колебаний происходит в виде электромагнитных волн. В вакууме электромагнитные колебания распространяются со скоростью света $c = 3 \cdot 10^8$ м/с. Теория Максвелла позволила установить, что радиоволны, свет, рентгеновое и гамма-излучение представляют собой электромагнитные волны с различной длиной волны λ . Совокупность электромагнитных волн условно разделена на диапазоны (табл. 11.1) так, что между соседними диапазонами нет резких границ (рис. 11.1). Частота ν колебаний электрического и магнитного полей в электромагнитной волне связана с λ соотношением $\lambda = c/\nu$.

11.1.1. Распространение электромагнитных волн

Согласно представлениям классической электродинамики, электромагнитные волны возбуждаются электрическими зарядами, движущимися с ускорением. Механизм возбуждения и законы распространения электромагнитных волн описывают уравнения Максвелла – фундаментальные уравнения электродинамики, приведенные в 9.5.1. Если в какой-то области пространства существуют электрические заряды и токи, то их изменение со временем приводит к излучению электромагнитных волн. Простейшей излучающей системой является электрический диполь, электрический мо-

мент которого изменяется с течением времени. Такой «колеблющийся» диполь называется осциллятором. Осцилляторами широко пользуются в физике для моделирования и расчета полей излучения.

Таблица 11.1. Спектр электромагнитных волн

Частота ν , Гц	Длина волны λ , м	Название диапазона	Источники и основные методы возбуждения
10^3	$3 \cdot 10^3$	Радиоволны	Переменные токи в проводниках и электрические потоки (генераторы радиостанций, генераторы СВЧ)
10^4	$3 \cdot 10^2$		
$3,75 \cdot 10^{14}$	$8 \cdot 10^{-7}$	ИК-излучение	Излучение молекул и атомов при тепловых и электрических воздействиях
$7,5 \cdot 10^{14}$	$4 \cdot 10^{-7}$	Видимое излучение	
$3 \cdot 10^{17}$	10^{-9}	УФ-излучение, мягкое рентгеновское излучение	Излучение атомов при воздействии ускоренных электронов
$3 \cdot 10^{20}$	10^{-12}	Рентгеновское и γ -излучение	
$3 \cdot 10^{20}$	10^{-12}	γ -излучение	Ядерные процессы, радиоактивный распад, космические процессы
10^{25}	$3 \cdot 10^{-17}$		

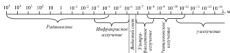


Рис. 11.3. Шкала электромагнитных волн

На пространственное распределение электромагнитных полей и зависимость $E(t)$ и $H(t)$, определяющие тип волн (плоские, сферические и др.), влияют, с одной стороны, вид источника излучения, с другой – свойства среды, в которой они распространяются. Распространение плоских монохроматических электромагнитных волн в однородной среде описывается выражениями

$$\begin{aligned} E &= E_0 \cos(kr - \omega t), \\ H &= H_0 \cos(kr - \omega t), \end{aligned} \quad (11.1)$$

где E_0 и H_0 – амплитуды колебаний электрического и магнитного полей в точке пространства, имеющей радиус-вектор r ; k – волновой вектор; $\omega = 2\pi\nu$ – круговая частота колебаний.

Физическая характеристика, описывающая поперечную анизотропию электромагнитных волн, т.е. неэквивалентность параметров волны по разным направлениям в плоскости, перпендикулярной направлению распространения волны, названа *поляризованной волной*. Поскольку векторы E и H электромагнитной волны перпендикулярны друг к другу, для полного описания поляризации волны требуется знание параметров одного из них. Обычно для этой цели выбирают вектор E . Электромагнитная волна называется *поляризованной*, если две взаимно перпендикулярные компоненты вектора E (проекция E_x и E_y при направленности волны вдоль оси Z) совершают колебания с постоянной во времени разностью фаз δ . Вид поляризации характеризуется плоской фигурой – проекцией траектории конца вектора E на плоскость, перпендикулярную направлению распространения волны. Проекционное изображение поляризованной волны в общем случае имеет вид эллипса с правым или левым направлением вращения вектора E во времени (рис. 11.2, б, з, е). Такую волну называют *эллиптически поляризованной*. Предельные случаи эллиптической поляризации – линейная, когда эллипс вырождается в отрезок прямой линии (а, д), и циркулярная (или круговая), когда эллипс поляризации превращается в окружность (в).

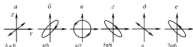


Рис. 11.2. Волны поляризации в зависимости от разности фаз δ между взаимно перпендикулярными компонентами E_x и E_y : а и д – линейная; в – круговая; б, з и е – эллиптическая поляризация. Ось Z (направление распространения волны) перпендикулярна плоскости рисунка.

На рис. 11.3 показаны векторы E и H поля плоской линейно поляризованной монохроматической волны в разных точках оси OX в один и тот же момент времени. Оси OY и OZ проведены в направлениях колебаний векторов E и H , так что $E_z = H_y = 0$. Плоскость, проходящая через электрический вектор E и ось OX , называется *плоскостью поляризации* линейно поляризованной волны.

На параметры распространения электромагнитных волн существенное влияние оказывает среда, в которой они возбуждены. Электромагнитные волны могут испытывать преломление, в конденсированных средах имеет

место дисперсия волн, интерференция, полное внутреннее отражение и другие явления, свойственные волнам любой природы. Показатель преломления n – отношение скорости распространения волны в среде, из которой волна падает на границу раздела, к скорости волны во второй среде.

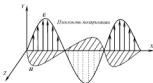


Рис. 11.3. Плоская волна падающая электромагнитная волна ($E \perp H$)

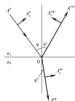


Рис. 11.4. Отражение и преломление волны на границе раздела двух сред; φ' – угол отражения; φ'' – угол преломления; k^i, k^r и k^t – направления падающей, отраженной и преломленной волн соответственно

При падении плоской электромагнитной волны на границу раздела двух сред с показателями преломления n_1 и n_2 происходит отражение и преломление волны (рис. 11.4) в соответствии с формулами $n_1 \sin \varphi = n_2 \sin \varphi''$ (закон преломления) и $|\eta| = |\eta'|$ (закон отражения), где φ, φ' и φ'' – углы падения, отражения и преломления.

Если амплитуды электрического вектора E падающей, отраженной и преломленной волн разложить на p -составляющие, параллельные плоскости падения (A_p^i, A_p^r, A_p^t), и s -составляющие, перпендикулярные плоскости падения (A_s^i, A_s^r, A_s^t), которые на рис. 11.4 не показаны, то соотношения для этих амплитуд описывают формулы Френеля

(O. Fresnel – французский физик, один из основоположников волновой оптики):

$$\begin{aligned}
 A_1^{\text{отр}} &= \frac{-\sin(\varphi - \varphi')}{\sin(\varphi + \varphi')} A_1^e, & A_2^{\text{отр}} &= \frac{\operatorname{tg}(\varphi - \varphi')}{\operatorname{tg}(\varphi + \varphi')} A_2^e, \\
 A_1^{\text{пр}} &= \frac{2\sin\varphi' \cos\varphi}{\sin(\varphi + \varphi')} A_1^e, & A_2^{\text{пр}} &= \frac{2\sin\varphi' \cos\varphi}{\sin(\varphi + \varphi') \cos(\varphi - \varphi')} A_2^e.
 \end{aligned}
 \quad (11.2)$$

Из формул (11.2) следует, что преломленная волна во всех случаях сохраняет фазу падающей волны. Компоненты отраженной волны $A_2^{\text{отр}}$, $A_1^{\text{отр}}$ не только зависят от φ , но и от n_1 и n_2 . Так, если $\varphi = 0$, то при $n_2 > n_1$ фаза отраженной волны относительно падающей сдвигается на π .

Угол падения, при котором отраженный и преломленный лучи взаимно перпендикулярны, называется *углом Брюстера* φ_B , или углом полной поляризации. Для угла Брюстера справедливо соотношение $\operatorname{tg}\varphi_B = n_2/n_1$. Д. Брюстер (D. Brewster) – английский физик, открыл закон, названный его именем, в 1815 г.

Коэффициентом отражения R электромагнитной волны от поверхности раздела двух сред называют отношение интенсивностей отраженной и падающей волн:

$$R = I^{\text{отр}}/I^e = (A^{\text{отр}}/A^e)^2, \quad (11.3)$$

где $A^{\text{отр}}$ и A^e – амплитуды колебаний вектора \mathbf{E} в отраженной и падающей волнах. В экспериментах обычно измеряют не амплитуду, а интенсивность электромагнитной волны, т.е. переносимый ею поток энергии, который пропорционален квадрату амплитуды. Вектор плотности потока электромагнитной энергии (*вектор Пойнтинга*) равен энергии, переносимой электромагнитной волной за единицу времени через единицу площади поверхности, перпендикулярной к направлению распространения волны. Математически вектор Пойнтинга представляет собой векторное произведение напряженностей электрического и магнитных полей:

$$\mathbf{H} = [\mathbf{E} \times \mathbf{H}]. \quad (11.4)$$

Теорема, описывающая закон сохранения энергии электромагнитного поля, была доказана в 1884 г. английским физиком Дж. Пойнтингом (J.H. Poynting).

Коэффициент отражения p - и s -составляющих отраженной волны находят из формул Френеля (11.2):

$$\begin{aligned}
 R_p &= \operatorname{tg}^2(\varphi - \varphi')/\operatorname{tg}^2(\varphi + \varphi'), \\
 R_s &= \sin^2(\varphi - \varphi')/\sin^2(\varphi + \varphi').
 \end{aligned}
 \quad (11.5)$$

В частности, для волн, направленных по нормали к поверхности раздела сред ($\varphi = \varphi' = 0$),

$$R_p = R_s = [(\pi_2/\pi_1 - 1)/(\pi_2/\pi_1 + 1)]^2. \quad (11.5')$$

Коэффициентом пропускания (прохождения) T называют отношение интенсивностей проходящей (преломленной) и падающей волн:

$$T = \frac{I''}{I'} = \frac{n_2}{n_1} \left(\frac{A''}{A'} \right)^2. \quad (11.6)$$

Коэффициент пропускания для p - и s -составляющих волн также можно найти из формул Френеля:

$$T_p = 4 \cos^2 \varphi \sin \varphi' \sin \varphi'' / [\sin^2(\varphi + \varphi'') \cos^2(\varphi - \varphi'')], \quad (11.7)$$

$$T_s = 4 \cos^2 \varphi \sin \varphi \sin \varphi'' / \sin^2(\varphi + \varphi'').$$

В частности, при нормальном падении волн на поверхность раздела сред

$$T_p = T_s = \frac{4n_2/n_1}{(n_2/n_1 + 1)}. \quad (11.7')$$

Если $n_2/n_1 < 1$, то угол преломления больше угла падения ($\varphi'' > \varphi$). Угол падения, при котором угол преломления $\varphi'' = \pi/2$, называется критическим (или предельным) углом $\varphi_{\text{кр}}$. Если $\varphi \geq \varphi_{\text{кр}}$, то волна полностью отражается от поверхности раздела сред ($R=1$). Это явление называется полным внутренним отражением (рис. 11.5). Впервые полное внутреннее отражение описано (1600 г.) немецким ученым И. Кеплером (J. Kepler).



Рис. 11.5. Схема распространения луча света вблизи критического угла $\varphi_{\text{кр}}$ падения луча на границу раздела сред: I — падающий свет, I' и I'' — преломленный, распространяющийся по границе раздела и отраженный луч

Фазовая скорость — скорость перемещения фазы волны в определенном направлении: $v_{\text{ф}} = \omega/k$, см. уравнение (11.1). Перемешное электромагнитное поле распространяется в среде в виде волн, фазовая скорость которых $v_{\text{ф}} = c/\sqrt{\epsilon\mu} = c/n$, где c — скорость света в вакууме, ϵ и μ — диэлектрическая и магнитная проницаемости среды, n — показатель преломления. Зависимость фазовой скорости волны от ее частоты

ты ее называют *дисперсией* волн. В большинстве случаев дисперсия волн обусловлена микромасштабными свойствами среды (колебаниями атомов и молекул, их тепловым движением, несовершенством кристаллической структуры и т.п.). Среды, параметры которых зависят от частот ω возбуждаемых в них волн, называют *диспергирующими*.

При сложении двух (или нескольких) волн в разных точках пространства происходит усиление или ослабление амплитуды результирующей волны. Это явление, названное *интерференцией* волн, характерно для волн любой природы: волн на поверхности жидкости, упругих (например, звуковых), электромагнитных (например, радиоволн или световых волн). Необходимым условием интерференции волн является их когерентность, т.е. согласованное протекание во времени и пространстве нескольких колебательных или волновых процессов. Этому условию отвечают монохроматические волны – неограниченные в пространстве волны одной определенной и строго постоянной частоты. Волны называют когерентными, если разность их фаз остается постоянной во времени или меняется по строго определенному закону.

Так как ни один материальный источник волн не дает строго монохроматического излучения, то волны, излучаемые любыми независимыми источниками света, всегда некогерентны. Любой некогерентный свет можно представить в виде связанных друг друга гармонических волновых пучков (*волновой пучок* – прерывистое излучение света атомами в виде отдельных коротких импульсов). Средняя продолжительность одного пучка τ_{coh} называется *временем когерентности*. Когерентность существует только в пределах одного пучка, и время когерентности не может превышать времени излучения. Если волна распространяется в однородной среде, то фаза колебаний в любой точке пространства сохраняется только в течение времени τ_{coh} . За это время волна распространяется на расстояние $l_{coh} = c\tau_{coh}$, называемое *длиной когерентности* (или *длиной пучка*). Таким образом, длина когерентности есть расстояние, при прохождении которого две или несколько волн утрачивают когерентность.

Чем ближе волна к монохроматической, тем больше ее время когерентности τ_{coh} , следовательно, и длина когерентности l_{coh} . Когерентность колебаний, которые совершаются в одной и той же точке пространства, определяемая степенью монохроматичности волн, называется *временной когерентностью*. Для описания свойств когерентных волн в плоскости, перпендикулярной направлению их распространения, применяют понятие *пространственной когерентности*, или *площадь когерентности*. Пространственная когерентность определяется радиусом когерентности. *Радиусом когерентности* (или *длиной пространственной когерентности*) называют максимальное расстояние (в плоскости, перпендикулярной направлению распространения волны), на котором возможно проявление интерференции. *Интерференция волн* – сложение в пространстве нескольких

волн, при котором в разных его точках получается усиление или ослабление амплитуды результирующей волны. Явление интерференции волн используется в радиотехнике, акустике, оптике (антенны, интерферометры, интерференционные радиодальномеры и т.д.).

Голография – метод получения изображения объекта, основанный на интерференции волн, был предложен в 1948 г. Д. Габором (D. Gabor, английской физик, лауреат Нобелевской премии, 1971 г.). На фотопластинку (рис. 11.6) одновременно с «сигнальной» волной, рассеянной объектом, он направил «опорную» волну от того же источника света. Возникшая при интерференции этих волн картина – голограмма – была зафиксирована на фотопластинке. При облучении голограммы (всей или ее участка) «опорной» волной можно было увидеть объемное изображение объекта. Эта первая схема нуждалась в усовершенствовании. Второе рождение голографии пережила в 1962–1963 гг., когда американские физики Э. Лейб (E. Leib) и Ю. Упатникс (Yu. Upatnieks) применили лазер в качестве источника света, а советский физик Ю.Н. Денисюк осуществил запись голограммы в прозрачной среде. В настоящее время голографические изображения получают с помощью волн любой природы и любого диапазона частот, зависящая интерференционную картину в прозрачной светочувствительной среде. Ее используют в физических экспериментах и в технике для распознавания образов, кодирования информации, в объемном кино, телевидении и т.д.

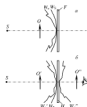


Рис. 11.6. Основа голографии (схема Габора) и – схема записи; S – точечный источник света, Q – объект, F – фотопластинка, H_1 и H_2 – волны отражения объекта (сигнальная) и волновая disturbance (опорная), H – голограмма, S' и Q' – источник и щель при воспроизведении объекта, H' и H'' – отраженные волны, образуя голограмму в настоящее время (в объемном изображении)

Дифракция волн – любое отклонение от законов геометрической оптики при распространении волн в средах. Благодаря дифракции волны могут попадать в область геометрической тени: огибать препятствия, проникать через небольшие отверстия в экранах и т.д. Явление дифракции волн объясняет принцип Гюйгенса–Френеля, согласно которому каждая точка пространства, которой достигла в данный момент волна, становится источни-

вом элементарных сферических волн. Результат интерференции этих волн – огибающая элементарных сферических волн, образующая волновую поверхность (Х. Гюйгенс (Н. Нютерн) – нидерландский физик, механик, математик и астроном, создатель (1678 г.) волновой теории света). Это значит, что волновые пакеты в произвольной точке пространства складываются из вторичных волн, испускаемых некоторыми фиктивными источниками на поверхности, отдающей эту точку от первичной падающей волны. Поэтому, поставив на пути волн экран с малым отверстием или щелью (размер которых порядка длины волны λ), волнучим в отверстии (щели) экрана источник, излучающий вторичную сферическую волну, распространяющуюся также и в область тени (рис. 11.7). Амплитуда плоской A волны, распространяющейся в направлении z , за отверстием изменяется в соответствии с уравнением Леонтовича (М.А. Леонтович – советский физик-теоретик, основатель научной школы по радиофизике):

$$\frac{\Delta A}{\partial z} = \frac{D}{c} \left(\frac{\partial^2 A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 A}{\partial y^2} \right),$$

где $D = \partial c / \partial \lambda$.



Рис. 11.7. «Диффузия» лучевой амплитуды за отверстием (a – экран, a – радиус отверстия). Волновые вторичные линии представляют амплитуду 1/2 падающей волны

Совокупность большого количества параллельных щелей в непрозрачном экране (или решетке, навешенных на прозрачную подложку на одинаковом расстоянии друг от друга), на которых происходит дифракция света, представляет собой оптический прибор – дифракционную решетку. Дифракционная решетка разлагает падающий на нее лучок света по длинам волн, поэтому ее используют в качестве диспергирующего элемента в спектральных приборах.

11.1.2. Диапазоны электромагнитного излучения

Радиоволны – электромагнитные волны с длиной волны от сотен километров до десятых долей миллиметра (см. рис. 11.1) – генерируются, излучаются и принимаются радиоаппаратурой (радиопередатчиками и радиоприемными устройствами). В природе существуют и естественные источники радиоволн, «работающие» во всех частотных диапазонах. Так, по-

точником радиоволны является любое нагретое тело (тепловое излучение), звезда, галактики и метagalaktiki. Радиоволны генерируются при некоторых процессах, происходящих в земной атмосфере, например, при разряде молний.

Радиоволны применяют для передачи информации без проводов на большие расстояния (радиосвязь, радиосвязь, телевидение), для обнаружения и определения положения различных объектов (радиолокация), для изучения структуры вещества (радиоспектроскопия). Исследование радиослучения космических объектов – предмет радиоастрономии. Предметом радиометeorологии являются процессы в атмосфере, идентифицируемые по характеристикам принимаемых радиоволн. В табл. 11.2 приведено деление радиоволн на диапазоны, установленное международным регламентом связи.

Таблица 11.2. Диапазоны радиоволн

Номер диапазона	Полная частота	Название полного частот	Длина волны в вакууме	Название волны	Название диапазона для волн
1	3–30 Гц	Крайне низкие (КНЧ)	100–10 Мм	Декаметровые	Средние (СВ)
2	30–300 Гц	Сверхнизкие (СНЧ)	10–1 Мм	Метровые	
3	0,3–3 кГц	Инфранизкие (ИНЧ)	1000–100 км	Гектокилометровые	
4	3–30 кГц	Очень низкие (ОНЧ)	100–10 км	Декакилометровые	
5	30–300 кГц	Низкие (НЧ)	10–1 км	Километровые	Длинные (ДВ)
6	300–3000 кГц	Средние (СЧ)	1000–100 м	Гектометровые	Средние (СВ)
7	3–30 МГц	Высокие (ВЧ)	100–10 м	Декаметровые	Короткие (КВ)
8	30–300 МГц	Очень высокие (ОВЧ)	10–1 м	Метровые	Ультракороткие (УКВ)
9	300–3000 МГц	Ультравысокие (УВЧ)	10–1 дм	Дециметровые	
10	3–30 ГГц	Сверхвысокие (СВЧ)	10–1 см	Сантиметровые	
11	30–300 ГГц	Крайне высокие (КВЧ)	10–1 мм	Миллиметровые	
12	300–3000 ГГц	Тетрaвысокие	1–0,1 мм	Децимиллиметровые	

Оптическое излучение – электромагнитные волны, длины которых лежат в диапазоне от единиц нанометров до десятых долей миллиметра. К оптическому излучению, помимо света – воспринимаемого глазом видимого излучения, – относят инфракрасное излучение и ультрафиолетовое излучение (см. табл. 11.1). Именно в оптическом диапазоне начинают про-

являются и волновые, и корпускулярные свойства электромагнитного излучения (корпускулярно-волновой дуализм). Волновые свойства оптического излучения обуславливают дифракцию, интерференцию и поляризацию света. В то же время ряд оптических явлений (фотоэффект, люминесценция и др.) невозможно понять, не проводящая представлений об оптическом излучении как о потоке быстрых частиц – фотонах.

Скорость распространения оптического излучения в вакууме (скорость света) $c = 3 \cdot 10^8$ м/с. В любой другой среде скорость оптического излучения меньше. Значение показателя преломления среды, определенное отношением этих скоростей (в вакууме и среде), в общем случае неодинаково для разных длин волн оптического излучения, что свидетельствует о существовании дисперсии света.

Падающий на поверхность конденсированного тела поток оптического излучения частично отражается, проходит через тело и частично поглощается им. Поглощенная часть энергии оптического излучения преобразуется главным образом в теплоту, однако возможны и другие виды преобразования энергии – фотоэффект, фотолюминесценция, фотохимические превращения (см. 11.2).

Инфракрасное излучение (ИК излучение) занимает спектральную область между красным концом спектра видимого излучения ($\lambda = 0,74$ мкм) и УКВ излучением ($\lambda = 1-2$ мм). ИК область спектра условно разделяют на три части: ближнюю (0,74 – 2,5 мкм), среднюю (2,5–50 мкм) и дальнюю (50–2000 мкм). Спектр ИК излучения может быть линейчатый (излучение возбужденных атомов или ионов, см. 1.1.5), полосатый (излучение возбужденных молекул, см. 1.3.5) и непрерывным (спектры излучения нагретых твердых и жидких тел).

Мощным источником ИК излучения является Солнце, около 50% его излучения лежит в ИК области. На ИК излучение приходится значительная доля (70–80 %) энергии излучения лампы накаливания с вольфрамовой нитью. ИК излучение испускают угольная электрическая дуга, газоразрядные лампы, ртутные лампы высокого давления и др. Излучение некоторых лазеров также лежит в области ИК спектра. Например, длина волны гелий-неоновых лазеров 1,15 и 3,39 мкм, CO_2 -лазеров – 10,6 мкм.

Оптические свойства веществ (прозрачность, коэффициент отражения, коэффициент преломления) в ИК области, как правило, отличаются от оптических свойств тел в видимой и ультрафиолетовой областях. Многие вещества, прозрачные для видимого света, непрозрачны для ИК излучения и наоборот. Так, слой воды толщиной в несколько сантиметров непрозрачен для ИК излучения с $\lambda > 1$ мкм; пластинки германия и кремния непрозрачны в видимой области, прозрачны в ИК излучении; черная бумага прозрачна в далекой ИК области. Отражательная способность большинства металлов в ИК области спектра значительно выше, чем в видимом свете, и возрастает с увеличением λ . Неметаллические конденса-

важные тела демонстрируют селективное отражение ИК лучей. Положение максимумов отражения зависит от химического состава вещества (рис. 11.8). Кристаллы, спектры которых приведены на рисунке, можно использовать как материалы для пластинок-фильтров, выделяющих определенные области ИК-излучения (метод остаточных лучей).

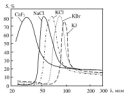


Рис. 11.8. Зависимость коэффициента отражения R ИК-излучения от длины волны λ для различных кристаллов

ИК-излучение широко используют в научных исследованиях и при решении технических задач, в частности, в военном деле. Спектры испускания и поглощения ИК-излучения несут информацию о структуре молекул и электронных оболочках атомов, поэтому используется для качественного и количественного спектрального анализа веществ (см. 13.3.3). На принципе преобразования ИК-излучения в видимое построены приборы ночного видения (биноклы, прицелы и др.). При помощи высокочувствительных приемников ИК-излучения осуществляют теплообнаружение объектов и создают системы самонаведения снарядов и ракет. ИК-лазеры, помимо научных целей, используют для наземной и космической связи.

Видимое излучение (свет, видимый свет) — область спектра электромагнитных волн, воспринимаемая человеческим глазом (от 360 до 740 нм). Схема, иллюстрирующая чувствительность глаза человека к разным частям видимого спектра, приведена на рис. 11.9. Световые волны разных частот воспринимаются человеком как различные цвета. Процесс распространения света и явления, наблюдаемые при взаимодействии света с веществом (см. 11.2), изучает раздел физики — оптика (от греч. *optikó* — видимый, зримый).

Ультрафиолетовое излучение (УФ-излучение, УФ-лучи) — невидимое глазом электромагнитное излучение, занимающее спектральную область между видимым и рентгеновским излучением в пределах длин волн от 400 до 10 нм. УФ-излучение условно делят на ближнюю (400–200 нм) и дальнюю, или вакуумную (200–10 нм), области; последнее название связано с тем, что УФ-излучение этого диапазона сильно поглощается воздухом, и его исследование возможно только в вакууме.

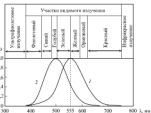


Рис. 13.9. Чувствительность глаза D в зависимости от длины волны λ при освещении: 1 – дневное, 2 – сумеречное.

Спектр УФ-излучения может быть линейчатый, непрерывный (горячее или рекомбинационное излучение) или состоять из полос (спектр тяжелых молекул). Источниками УФ излучения являются раскаленные (выше 3000 К) твердые тела, высокотемпературная плазма и газоразрядные лампы (ртутные, неоновые и др.). Естественные источники УФ излучения – Солнце, звезды, туманности и другие космические объекты. Земной поверхности достигает лишь длинноволновая часть их излучения ($\lambda > 290$ нм). Более коротковолновое излучение поглощается атмосферой.

УФ-излучение широко используют в научных и практических целях. Изучение спектров испускания, поглощения и отражения в УФ области позволяет определить электронную структуру атомов, молекул, твердых тел. На фотоэффекте, вызываемом УФ излучением, основана фотоэлектронная спектроскопия (см. 13.3.4). Люминесценция под действием УФ излучения используется для создания люминесцентных ламп, светящихся красок, в дефектоскопии, криминалистике и искусствоведении.

Биологическое действие УФ излучения основано на химических изменениях в молекулах биополимеров. УФ излучение поглощается верхними слоями тканей растений, кожи человека или животных. Малые дозы оказывают благотворное воздействие на живые организмы – способствуют образованию витаминов группы D , улучшают иммунобиологические свойства.

Рентгеновое излучение (рентгеновские лучи) – электромагнитное неионизирующее излучение, занимающее спектральную область между УФ- и гамма-излучением в пределах длин волн λ от 10^3 до 10^{-3} нм. Рентгено-

свое излучение условно разделяют на жесткое ($\lambda < 0,2$ нм) и мягкое ($\lambda > 0,2$ нм).

Наиболее распространенные источники рентгеновского излучения: рентгеновская трубка, в которой ускоренные электрическим полем электроны или ионы бомбардируют металлический анод; некоторые радиоактивные изотопы; синхротроны (синхротронное или магнетронное излучение – излучение электромагнитных волн заряженными частицами, движущимися с релятивистскими скоростями в однородном магнитном поле). Естественными источниками рентгеновского излучения являются Солнце и другие космические объекты.

Спектр рентгеновского излучения может быть непрерывным или линейчатым. Непрерывный спектр волн испускают быстрые заряженные частицы в результате их торможения при взаимодействии с атомами мишени (тормозное излучение). Линейчатый спектр рентгеновского излучения возникает после ионизации при столкновении ионизированного атома с быстрой заряженной частицей в результате «выброса» электрона с одной из внутренних оболочек атома. Избыток энергии такой атом может испустить в виде кванта излучения определенной частоты. Частоты такого рентгеновского излучения индивидуальны для атомов каждого элемента, поэтому линейчатый спектр рентгеновского излучения называют *характеристическим*.

При взаимодействии рентгеновского излучения с веществом могут иметь место фотоэффект, поглощение и рассеяние излучения (см. 11.2). При воздействии рентгеновского излучения на немаetalлические кристаллы могут возникать специфические дефекты кристаллической решетки в виде иона с дополнительным положительным зарядом, vicinity которого локализованы избыточные электроны (так называемый рентгеновский ионитон). При прохождении через слой вещества толщиной l начальная интенсивность I_0 рентгеновского излучения уменьшается за счет поглощения и рассеяния до величины $I = I_0 \exp(-\mu l)$, где μ – коэффициент ослабления. В длинноволновой области спектра преобладает поглощение рентгеновского излучения, в коротковолновой – его рассеяние. Степень поглощения растет с увеличением атомного номера элемента. Показатель преломления вещества n для рентгеновского излучения отличается от единицы на очень малую величину: $\delta = 1 - n \approx 10^{-6}$. Фазовая скорость рентгеновского излучения в среде больше скорости света в ней.

Дифракция рентгеновских лучей на кристаллах, составляющая экспериментальный фундамент рентгеновского структурного анализа (см. 13.2.3), была открыта в 1912 г. немецкими физиками лауреатом Нобелевской премии М. фон Лауэ (M. von Laue) и его сотрудниками В. Фридрихом (W. Friedrich) и П. Кинцингом (P. Knipping). Схема этого эксперимента приведена на рис. 11.10. Излучение, рассеянное кристаллом и направле-

ных, определяемых условием Вульфа-Брота (см. 5.1.1), регистрируется на фотопластинке, помещенной за кристаллом перпендикулярно падающему лучу. Разработанная Лауэ теория дифракции рентгеновских лучей на кристаллах базируется на уравнениях

$$a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = h, \quad b(\cos\beta - \cos\beta_0) = k, \quad c(\cos\gamma - \cos\gamma_0) = l,$$

где a, b, c – линейные размеры элементарной ячейки кристалла; $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ и α, β, γ – углы падающего и дифракционных лучей; h, k, l – кристаллографические индексы (целые числа).

Смысл этих уравнений в том, что разности хода между параллельными лучами, рассеянными атомами в соседних узлах решетки, должны быть целыми кратными длине волны излучения λ .



Рис. 11.10. Схема метода Лауэ исследования монокристалла (KZ – параллельный пучок рентгеновского излучения, E – кристалл, M, M', M'' – параллельно ориентированная кристаллографическая плоскость, KZ – ориентированный луч, F – фотопластинка)

Изображение предметов в рентгеновском излучении (рентгенограммы) получают на специальной рентгеновской фотопленке, содержащей повышенное количество бромистого серебра AgBr. Рентгеновское излучение больших интенсивностей и в зависимости от длины волны регистрируют с помощью позиционной камеры, сцинтилляционным счетчиком, полупроводниковым детектором. В области очень больших длин волн ($\lambda \sim 10^2$ – 10^3 нм) для регистрации рентгеновского излучения могут быть использованы вторично-электронные умножители.

Наиболее широкое применение рентгеновское излучение нашло в медицине для рентгенодиагностики и рентгенотерапии, а также в исследовании конденсированных тел (рентгеновский структурный анализ, рентгеновская микроскопия, рентгеновский спектральный анализ и др., см. гл. 13).

Гамма-излучение (γ -излучение) – коротковолновое электромагнитное излучение ($\lambda \leq 10^{-10}$ м), обладающее ярко выраженными корпускулярными свойствами, поток частиц – γ -квантов (фотонов) с энергией $E_\gamma > 100$ кэВ. Гамма-излучение возникает при квантовых переходах в атомных ядрах (радиоактивность, см. 11.5), некоторых превращениях элементарных частиц, торсионном и синхротронном излучении электронов высокой энергии.

Гамма-излучение обладает большой проникающей способностью. Основные процессы, происходящие при взаимодействии γ -излучения с веществом: фотоэффект (см. 11.2.4), эффект Комптона (см. 11.2.8) и рождение пар электрон-позитрон. Ослабление γ -излучения в веществе обычно характеризуют линейным коэффициентом поглощения μ , который показы-

вает, на какой толщине x положительная интенсивность I_0 падающего пучка γ -излучения ослабляется в e раз: $I(x) = I_0 \exp(-\mu x)$. На рис. 11.11 приведены зависимости коэффициентов поглощения от энергии γ -излучения для металлов.

Исследованиями энергетического спектра γ -излучения посвящен раздел ядерной физики – гамма-спектроскопия. К этой же области принято относить исследования различных ядерных и атомных процессов, связанных с испусканием, поглощением и рассеянием γ -квантов.



Рис. 11.11. Зависимость коэффициента поглощения μ – энергии γ -излучения для металлов: 1 – свинец; 2 – алюминий; 3 – графит

11.2. Оптические свойства конденсированных тел

Оптические свойства веществ определяются физическими процессами, протекающими в них при взаимодействии с оптическим излучением. Как уже отмечено (см. 11.1.2), к оптическому излучению относят видимый свет, ИК и УФ излучение. Физические закономерности взаимодействия излучения этих диапазонов с веществом характеризуются значительной степенью общности. Поэтому в настоящем параграфе термин «свет» чаще всего используется в широком смысле слова – как оптическое излучение, а при необходимости указаны его диапазоны.

11.2.1. Взаимодействие света с веществом

Согласно представлениям классической электронной теории, переменное электромагнитное поле световой волны, распространяющейся в конденсированной среде, вызывает вынужденные колебания связанных зарядов (электронов и ионов), входящих в состав молекул среды. Поэтому каждую молекулу среды можно рассматривать как систему осцилляторов с различными частотами собственных колебаний. Ионы значительно массивнее электронов и совершают заметные колебания только под действием низкочастотного (инфракрасного) излучения. В области частот видимого и ультрафиолетового излучения определяющую роль играют вынужденные

колебания внешних, наиболее слабо связанных электронов атомов и молекул (их называют *оптическими электронами*).

Под действием падающего на вещество света электроны совершают вынужденные колебания с частотой ν падающего света и дипольные электрические моменты молекул периодически изменяются. Следовательно, молекулы излучают вторичные электромагнитные волны, частота которых также равна ν . Вторичные волны, излучаемые большим числом соседних молекул среды, когерентны между собой и с первичной волной. При наложении они интерферируют. В однородном изотропном веществе в результате интерференции образуется проходящая волна, направление которой совпадает с направлением первичной волны. В оптически неоднородной среде в результате наложения первичной и вторичной волн возникает рассеяние света. Кроме того, при падении света на границу раздела двух сред в результате интерференции возникает не только проходящая, но и отраженная волна.

С позиций корпускулярных свойства оптического излучения взаимодействие света с конденсированными телами можно разделить на два типа: взаимодействие с сохранением энергии $h\nu$ кванта света (фотона) и взаимодействие с превращением энергии фотона (рис. 11, 12).

К *первому* типу взаимодействия (группа *a*) относят пропускание, отражение, рассеяние света, вращение плоскости поляризации и т.д. Сохранение энергии фотона означает, что при взаимодействии света с веществом отсутствует эффект передачи энергии.

Во взаимодействиях *второго* типа энергия фотона передается веществу, в результате чего могут генерироваться квазичастицы. Эти взаимодействия условно подразделяют на две группы: незлектрические (*b*) и электрические (*c*). Наиболее отчетливо все виды взаимодействия проявляются в твердых телах.

Группу *b* составляют явления, в которых в результате взаимодействия фотонов с твердым телом рождаются квазичастицы, не имеющие электрического заряда – другие фотоны, фононы, экситоны.

В группу *a* входит явление, получившее название фотоэлектрических. В них энергия фотонов поглощается веществом и при этом генерируются свободные электроны, дырки или пары электрон–дырка, наблюдается фотоэлектрическая эмиссия, возникают поверхностные и объемные явления с участием заряженных частиц.

Ниже рассмотрены основные виды взаимодействия света с конденсированными телами.

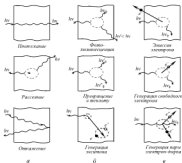


Рис. 11.12. Схемы видов взаимодействия света с веществом: а – процессы с сохранением энергии света; б и в – процессы с потерей энергии света веществом (б – фотоионизация, в – возбуждение)

11.2.2. Поглощение света

По мере распространения световой волны в веществе ее интенсивность уменьшается. Явление уменьшения интенсивности света, проходящего через среду вследствие взаимодействия его с частицами среды, называют *поглощением света*. В результате поглощения световая энергия переходит в другие виды энергии или в оптическое излучение другого спектрального состава. Основным законом поглощения света, связывающим интенсивность I световой волны, прошедшей слой среды толщиной l , с интенсивностью I_0 падающей волны является *закон Бугера–Ламберта*:

$$I = I_0 \exp(-\alpha l). \quad (11.7)$$

Французский физик П. Бугер (P. Bouguer) открыл этот закон в 1729 г., а немецкий ученый, создатель фотометрии И. Ламберт (J. Lambert) уточнил его в 1760 г. Не зависящий от интенсивности света, но различный для разных длин волн λ , коэффициент α , назван *показателем (коэффициентом) поглощения* среды. Зависимость α от длины волны света называют *спектром поглощения* вещества. В отличие от спектров поглощения атомов и молекул (см. 1.1.5 и 1.3.3) спектр поглощения конденсированных

тел характеризуется очень широкими областями длин волн (сотни и тысячи нанометров) с большими значениями α_s . Это объясняется тем, что в конденсированных средах сильное взаимодействие между частицами обуславливает быструю передачу всему коллективу частиц энергии, отдаваемой светом одной из них.

Для растворов поглощающих веществ в непоглощающих растворителях показатель поглощения $\alpha_s = \kappa_s C$, где C – концентрация растворенного вещества, κ_s – коэффициент, не зависящий от C и характеризующий взаимодействие молекулы поглощающего вещества и света длиной волны λ . Утверждение, что κ_s не зависит от C , высказал в 1852 г. немецкий физик А. Бер (A. Beer). Смысл его состоит в том, что поглощающая способность молекулы не зависит от влияния окружающих молекул. Закон Бугера–Ламберта–Бера позволяет определять концентрации поглощающего вещества путем измерения поглощения. Им пользуются для быстрого измерения концентрации веществ, значимой аналог которых сложен.

Коэффициент поглощения имеет размерность обратной длины (см^{-1}) и может быть определен из уравнения (11.7) как

$$\alpha_s = \frac{1}{l} \ln \frac{I_0}{I}. \quad (11.8)$$

Отсюда следует, что коэффициент поглощения пропорционален величине $D = \ln(I_0/I)$, которую принято называть *оптической плотностью* поглощения. Она имеет тот же физический смысл, что и коэффициент поглощения, но относится к толщине l слоя поглощающей среды: $D = \alpha_s l$. Часто пользуются понятием *прозрачности* (или пропускания) поглощающего слоя, определяя ее из отношения (11.6). Оптическая плотность поглощения D и коэффициент пропускания T связаны между собой соотношением $D = \ln(1/T) = -\ln T$. Коэффициент пропускания зависит от размера, формы и состояния поверхности конденсированного тела, а также от угла падения на него потока излучения, спектрального состава тела (рис. 11.13) и поляризации излучения.

При поглощении света твердыми телами энергия фотонов превращается в другие виды энергии. Поэтому могут изменяться энергетическое состояние свободных или связанных с атомами электронов, а также колебательная энергия атомов. Рассмотрим механизмы поглощения света, характерные для полупроводников и диэлектриков.

Собственное поглощение в полупроводниковых кристаллах связано с переходом электронов из валентной зоны в зону проводимости. В результате в зоне проводимости появляется свободный электрон, а в валентной зоне – дырка. Для фотонов с энергией, меньшей ширины запрещенной

зоны ($h\nu < E_g$), кристалл прозрачен, т.е. фотоны не поглощаются. В области малых длин волны, т.е. при больших значениях $h\nu$, наблюдается сплошной спектр интенсивного поглощения, ограниченный так называемым краем поглощения при $h\nu = E_g$. У большинства полупроводников этот край находится в инфракрасной области спектра.

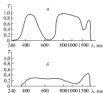


Рис. 11.13. Зависимость коэффициента поглощения от длины волны света: *a* – солнечный; *b* – инфракрасный светотерапевт

Если к кристаллу, облучаемому светом, приложить электрическое поле, то образовавшиеся в результате поглощения света свободные носители заряда придут в движение, т.е. возникает фотопроводимость. Изменение удельной электропроводности γ однородного полупроводника под действием излучения

$$\Delta\gamma = e(\mu_n \Delta n + \mu_p \Delta p),$$

где $\Delta n, \Delta p$ – изменение концентрации электронов проводимости (n) и дырок (p); μ_n и μ_p – их подвижности.

Экзитонное поглощение – механизм поглощения света, при котором электрон валентной зоны переводится в возбужденное состояние, но остается связанным с образовавшейся дыркой. Образуется экзитон, перемещение которого не вызывает фотопроводимость кристалла, так как электрон и дырка движутся вместе. Экзитоны могут возникать в диэлектриках, так как в них кулоновское притяжение электрона и дырки значительно. В полупроводниках это притяжение мало и поэтому энергия связи экzitона также мала. В металлах экзитонное поглощение маловероятно.

Поглощение света свободными носителями заряда связано с переходом электронов (или дырок) с одного энергетического уровня на другой в пределах одной и той же разрешенной зоны. Такое поглощение характерно для полупроводников при достаточно больших концентрациях носителей зарядов. Оно плавно возрастает с ростом длины волны света, а коэффициент поглощения для каждой длины волны пропорционален концентрации основных носителей заряда в веществе.

Примесное поглощение наблюдается в полупроводниках и диэлектриках, содержащих примесные атомы. Поглощение света обусловлено возбуждением примесных центров или их ионизацией. Например, в полупроводнике *n*-типа электроны с донорных уровней могут быть возбуждены в зону проводимости. Полосы примесного поглощения лежат за краем собственного поглощения полупроводника, поскольку энергии ионизации примесных уровней меньше, чем энергии, требуемая для перевода электронов из валентной зоны в зону проводимости.

Решеточное поглощение света связано с возбуждением колебаний кристаллической решетки твердого тела. Оно имеет место в ионных кристаллах. Их кристаллические решетки можно рассматривать как набор электрических диполей, которые могут поглощать энергию электромагнитного излучения. Наиболее сильное поглощение будет тогда, когда частота излучения совпадает с частотой собственных колебаний диполей. Решеточное поглощение наблюдают в далекой инфракрасной области спектра ($5 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-3}$ м).

Поглощение света кристаллами определяет их окраску. Например, многие диэлектрики при комнатной температуре оптически прозрачны. Это обусловлено отсутствием в них электронных или колебательных переходов в диапазоне частот, соответствующих видимой области спектра. *Центры окраски* – дефекты кристаллической решетки, поглощающие свет в спектральной области, в которой собственное поглощение кристалла отсутствует. Первоначально термин «центры окраски» относили только к так называемым *F*-центрам (от нем. *Farbezentren*), обнаруженным в 1930-х годах немецким физиком Р.В. Полем (R.W. Pohl) и представляющим собой любые точечные дефекты, поглощающие свет вне области собственного поглощения кристалла – катионные и анионные вакансии, междоузельные ионы (собственные центры окраски), а также примесные атомы и ионы (примесные центры окраски).

Видимая область простирается от 740 до 360 нм, что соответствует интервалу энергий фотонов от 1,7 до 3,5 эВ. Этой энергии излучения недостаточно для перевода электронов из валентной зоны в зону проводимости, если ширина запрещенной зоны $E_g > 3,5$ эВ. Так, например, чистые кристаллы алмаза, имеющие ширину запрещенной зоны 5,2 эВ, прозрачны, т.е. видимый свет проходит через них без поглощения. Однако если в алмаз ввести примеси или дефекты, он становится окрашенным. То же самое можно сказать и о корунде Al_2O_3 , у которого ширина запрещенной зоны ~ 7 эВ. Содержание в корунде примеси Cr^{3+} (около 0,5%) придает ему окраску (рубин), которая связана с поглощением света примесью хрома.

Металлы по механизму поглощения света существенно отличаются от полупроводников и диэлектриков. В конденсированном состоянии металлы содержат огромное количество электронов проводимости и поэтому обладают высокой электропроводностью. Под действием света

электроны проводимости совершают колебательное движение и излучают вторичные волны. В результате наложения первичной световой волны, падающей на поверхность металлического образца, и вторичных волн образуются интенсивная отраженная волна и сравнительно слабая преломленная волна, проходящая в металл. Коэффициент отражения зависит от чистоты поверхности образца, его электропроводности, частоты световой волны и может достигать значений более 0,95. Преломленная волна очень быстро затухает в металле. Ее энергия расходуется на джоулеву теплоту, выделяемую токами проводимости, которые возникают под действием света в поверхностном слое металлического образца.

В области частот ИК-излучения оптические свойства металлов определяются главным образом электронами проводимости. В области видимого света и особенно УФ-излучения заметную роль играют связанные электроны, принадлежащие ионам металла. Это приводит к уменьшению коэффициента отражения R и его заметной зависимости от частоты излучения. Например, коэффициент отражения от чистой поверхности образца Ag изменяется от 0,95 при длине волны падающего излучения $\lambda_0 = 700$ нм до 0,042 при $\lambda_0 = 316$ нм. Соответственно возрастает и прозрачность тонкой пленки серебра, оптические свойства которой характеризуются коэффициентом преломления n . Аналогичные закономерности обнаружены у щелочных металлов. Характеристики оптических свойств металлов приведены в табл. 11.3.

На явлении поглощения основаны многие высокочувствительные методы количественного химического анализа, в частности абсорбционный спектральный анализ, спектрофотометрия, колориметрия (см. гл.13). По виду спектра поглощения света определяют химическую структуру вещества, характер движения электронов в металлах, выносят зонную структуру полупроводников и многое другое.

Таблица 11.3. Оптические постоянные металлов для $\lambda = 589$ нм

Металл	n	k	Металл	n	k
Цинк	0,84	0,97	Сурьма	3,04	0,70
Серебро	0,20	0,94	Кобальт	2,12	0,68
Медь	0,37	0,93	Никель	1,58	0,66
Кальций	0,88	0,92	Марганец	2,41	0,64
Кадмий	1,13	0,84	Свинец	2,91	0,62
Алюминий	1,44	0,83	Платина	2,63	0,59
Олово	1,48	0,83	Рений	3,00	0,57
Золото	0,47	0,82	Вольфрам	3,46	0,54
Руть	1,60	0,77	Висмут	1,78	0,54
Цинк	1,83	0,75	Железо	1,51	0,33
Медь	0,62	0,73			

11.2.3. Рассеяние света

Рассеянием света называют изменение пространственного распределения интенсивности, частотного спектра и поляризации света при его взаимодействии с веществом. Часто рассеяние света рассматривают как преобразование углового распределения светового потока, обусловленное пространственными неоднородностями показателя преломления среды и воспринимаемое как ее несобственное свечение.

С позиций квантовой теории единичный акт рассеяния света представляет собой поглощение частицей вещества (электрон, атом, молекулой) фотона с энергией $h\nu$, а затем испускание фотона с энергией $h\nu'$. В элементарном акте рассеяния энергии закон сохранения энергии и импульса имеет вид:

$$h\nu + E_0 = h\nu' + E'_0; \quad h\mathbf{k} + \mathbf{p}_0 = h\mathbf{k}' + \mathbf{p}'_0,$$

где $h\nu$ и $h\nu'$ – энергии, $h\mathbf{k}$ и $h\mathbf{k}'$ – импульсы падающего и рассеянного фотонов; E_0 и E'_0 , \mathbf{p}_0 и \mathbf{p}'_0 – соответственно энергии и импульсы атома (молекулы) до и после взаимодействия с фотоном. Если энергия испущенного фотона равна энергии поглощенного (т.е. $\nu = \nu'$), рассеяние света называется *рэлеевским* или *эластичным*. При $\nu \neq \nu'$ рассеяние света сопровождается перераспределением энергии между излучением и веществом и его называют *неэластичным*.

Во многих случаях оказывается достаточным описание рассеяния света в рамках волновой теории излучения. С точки зрения этой теории источником излучения считают электрический диполь, а системная волна возбуждает в частицах среды вынужденные колебания электрических зарядов («токи»), которые становятся источниками вторичных световых волн.

Количественной характеристикой рассеяния света является *дифференциальное сечение рассеяния* $d\sigma$, определяемое как отношение потока излучения dJ , рассеянного в малый элемент телесного угла $d\Omega$, к плотности J_0 падающего потока: $d\sigma = dJ/J_0$ (поток излучения – энергия, переносимая световой волной в единицу времени через данную поверхность). *Полное сечение рассеяния* есть сумма $d\sigma$ по всем направлениям, т.е. по всем $d\Omega$, и имеет размерность см^2 . Измерение интенсивности рассеянного света по всем направлениям показало, что интенсивность симметрична относительно направления падающего пучка и линии, перпендикулярной к нему. Наглядной характеристикой рассеяния света служит *англярная диаграмма рассеяния* – кривая, графически отображающая зависимость интенсивности рассеянного света от угла рассеяния θ (рис. 11.14). Пространственные диаграммы получаются вращением кривых 1 и 2 вокруг оси X .

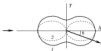


Рис. 11.34. Подсвечены дальнолепестное рассеяние падающего света (1) и дальнолепестное (2) света

Как показал российский физик Л.И. Мандельштам (1907 г.), рассеяние света может возникать только в оптически неоднородной среде, в которой показатель преломления не постоянен. Примерами таких сред могут служить *жидкие среды* – взрозоли (дым, туман), эмульсии, коллоидные растворы, матовые стекла – содержащие мелкие частицы, показатель преломления которых отличается от показателя преломления окружающей среды.

В оптически однородной среде малые (по сравнению с кубом длины волны света) объемы, содержащие достаточно большое число молекул, можно рассматривать как фиксированные в пространстве когерентные источники вторичных волн. В такой среде рассеяние света должно отсутствовать, поскольку по всем направлениям, отличным от направления первичной волны, вторичные волны взаимно гасятся из-за интерференции.

Иначе обстоит дело в оптически неоднородной среде. Если расстояния между малыми неоднородностями среды (например, между вкрапленными частицами мутной среды) значительно больше длины волны света, то эти неоднородности можно рассматривать как независимые источники вторичных волн. Последние не когерентны между собой и при наложении не могут интерферировать. Поэтому оптически неоднородная среда рассеивает свет по всем направлениям.

При рассеянии света в мутных средах на частицах, размеры которых малы по сравнению с длиной волны света λ , выполняется закон Рэлея (1871 г.): интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна четвертой степени длины волны: $I \sim \lambda^{-4}$ (Дж. Рэлея, J. Rayleigh – английский физик, Нобелевский лауреат, 1904 г., один из основоположников теории колебаний). По мере увеличения размеров неоднородностей в мутной среде закон Рэлея нарушается.

Рассеяние света может наблюдаться и в чистых средах, не содержащих каких-либо примесей. При отсутствии вкрапленных частиц оптически неоднородностями являются флуктуации плотности, анизотропии в концентрации, которые возникают в конденсированных средах в силу статической природы движения частиц вещества.

Впервые на рассеяние света тепловыми флуктуациями (его называют *молекулярным рассеянием света*) указал польский физик М. Сигулковский в 1908 г. Он предположил, что рассеяние света в оптически однородных средах обусловлено флуктуациями плотности, возникающими в процессе хаотического теплового движения молекул среды. Схема флук-

туаций плотности изображена на рис. 11.15. В конденсированном теле выделены три объема. В объеме 1 плотность молекул близка к средней, в объеме 2 имеем место флуктуация с увеличением плотности относительно ее средней величины, а в объеме 3 флуктуация плотности обусловлена уменьшением плотности тела. Таким образом, благодаря флуктуациям плотности тело становится мутным и в нем может происходить рассеяние света.



Рис. 11.15. Схем флуктуаций плотности

Дополнительными причинами возникновения оптической неоднородности в чистых средах с анизотропными (полярными) молекулами являются флуктуации ориентации молекул (флуктуации анизотропии), а в истинных растворах, кроме того, – флуктуации концентрации. В соответствии с теорией молекулярного рассеяния света (А. Эйнштейн, 1910 г.) размеры участков среды, соответствующих более или менее значительным флуктуациям, обычно значительно меньше длин волн видимого света.

Интенсивность рассеяния зависит от степени нарушений оптической однородности. Чем сильнее нарушения, т.е. чем сильнее изменения показателя преломления и при изменении плотности ρ (чем больше $dn/d\rho$), тем интенсивнее рассеяние. В свою очередь флуктуации плотности тем значительнее, чем больше вызывающая их энергия теплового движения kT и сильнее сжимаемость вещества $[\beta = -(1/V)(dV/dp)]$, где dV/dp – изменение занимаемого веществом объема V при изменении гидростатического давления p . Интенсивность света I , рассеяемого единицей объема среды, благодаря флуктуациям плотности $I = \frac{kT}{\lambda^4} \beta \left(\rho n \frac{dn}{d\rho} \right)^2$.

Таким образом, теория Эйнштейна привела к тем же результатам в отношении зависимости интенсивности рассеянного света от длины волны λ , что и теория Релея.

Вблизи критических точек фазовых переходов (см. 6.2) интенсивность флуктуаций значительно возрастает, и размеры областей неоднородности становятся сравнимы с длиной волны света. Это приводит к столь резкому усилению рассеяния света средой (критическая опалесценция), что даже сравнительно тонкий слой вещества полностью рассеивает падающий на него свет. Такое явление наблюдается, например, в растворах при критической температуре смешения, соответствующей температуре расслоения раствора на две несмешивающиеся жидкости.

Молекулярное рассеяние света происходит и в кристаллических твердых телах (теория разработана Л.Н. Мандельштамом в 1918 г. и в 1922 г. французским физиком Л. Бриллюэном). Благодаря сильному взаимодействию между частицами в кристаллах флуктуации плотности, обуслов-

вающие рассеяние света, не связаны с упругими свойствами всего кристалла. Случайно возникшие флуктуации давления и связанные с ними флуктуации плотности распространяются в кристалле в виде упругих тепловых волн. Исходя из этой идеи, Мандельштам пришел к выводу, что рассеяние света в кристаллах можно рассматривать как результат дифракции падающей световой волны на упругих тепловых колебаниях, частотный диапазон которых относится к гиперзвуковой области ($\sim 10^{10}$ – 10^{13} Гц).

Теория Мандельштама оказалась применимой не только к кристаллам, но и к аморфным твердым телам и жидкостям. Она предсказала существование тонкой структуры спектра рассеянного света, которая является при модуляции света гиперзвуковыми упругими волнами. Последние возникают из-за сильных взаимодействий между частицами конденсированных сред. Наложение таких волн вызывает появление флуктуаций плотности. Световые волны взаимодействуют не только с ними, но и с упругими волнами. В результате в пучке света, рассеянном под углом θ , помимо компоненты колебаний с частотой ν первичного света появляются «смещенные» компоненты с частотами $\nu + \Delta\nu$ и $\nu - \Delta\nu$. Это явление получило название *рассеяние Мандельштама-Бриллюэна*. В жидкостях возможны только продольные упругие волны, поэтому в спектре рассеянного света наблюдаются две смещенные компоненты. В некристаллическом твердом теле могут распространяться с разными скоростями как продольные, так и поперечные упругие волны. Соответственно наблюдаются четыре смещенные компоненты рассеянного света. В анизотропных кристаллах могут возникать шесть смещенных компонент.



Рис. 11.16. Рассеяние света кристаллом

Пусть в кристалле на фронте упругой волны (рис. 11.16) рассеиваются, изменяя свое направление на угол θ , лучи света (частота ν , длина волны $\lambda = c/\nu$). Для того чтобы рассеянные лучи, интерферируя, давали максимум интенсивности, необходимо, чтобы оптическая разность хода $CB + BD$ соседних падающих (1 и 2) и рассеянных (1' и 2') лучей была равна λ :

$$2n\lambda \cdot \sin \theta / 2 = \lambda,$$

где n – показатель преломления; $\Lambda = \lambda V$ – длина рассеивающей упругой волны. Это условие приводит к выражению для относительного изменения частоты рассеянного света:

$$\Delta\nu/\nu = 2v/c \sin \theta/2,$$

где v – скорость упругих волн в кристалле. Смещение частоты света при рассеянии Мандельштама–Бриллюэна невелико, так как $v \ll c$. Например, для кристалла кварца $v = 5 \cdot 10^3$ см/с, $c = 2 \cdot 10^{10}$ см/с и при рассеянии под углом $\theta = 90^\circ$ $\Delta\nu/\nu = 0,003\%$. Такие величины надежно измеряются методами интерферометрии (см. 13.3.2).

При спектральных исследованиях рассеяния света в кварце и испандском шпате Л.И. Мандельштам и Г.С. Ландсберг (советский физик, автор известного курса оптики) обнаружили (1928 г.), что каждая спектральная линия падающего света обуславливает появление системы линий измененной частоты, называемых спутниками. Изменение длины волны оказалось значительно больше, чем при рассеянии Мандельштама–Бриллюэна. Это явление называется *комбинационным рассеянием света*. Практически одновременно то же явление было открыто индийскими физиками Ч. Раманом (Ch. Raman, лауреат Нобелевской премии, 1930 г.) и Р. Кришнаном (K. Krishnan) при исследовании рассеяния в жидкостях. Поэтому в зарубежной литературе комбинационное рассеяние света называют *рамановским*, или *эффектом Рамана*. Комбинационное рассеяние света в настоящее время имеет настолько важное значение для физики и химии, что его обнаружение считают крупнейшим открытием XX в. в области оптики.

Появление дополнительных линий в спектре рассеянного излучения обусловлено молекулярным строением вещества. При комбинационном рассеянии света преобразование первичного светового потока сопровождается обычно переходом рассеивающих молекул на другие колебательные и вращательные уровни энергии (см. 1.3.3). Частоты новых линий в спектре рассеяния являются комбинациями частоты падающего света и частоты колебательных и вращательных переходов рассеивающих молекул (отсюда и название «комбинационное рассеяние света»).

Колебательное рассеяние света наиболее часто связано с переходами между колебательными уровнями энергии молекул. Колебательный спектр комбинационного рассеяния состоит из системы линий-спутников, расположенных симметрично относительно линии, характеризующей частоту ν возбуждающего света (рис. 11.17). Спутнику с частотой $\nu - \nu_1$ (красный, или Stokes, спутник) соответствует спутник с частотой $\nu + \nu_1$ (фиолетовый, или антиStokes, спутник). Здесь ν_1 – одна из частот собственных колебаний молекулы. Аналогичные закономерности имеют место для вращательного спектра комбинационного рассеяния света.

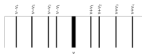
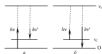


Рис. 11.17. Схема спектра комбинационного рассеяния

Процесс комбинационного рассеяния света, согласно квантовой теории, состоит из двух связанных между собой актов (рис. 11.18) – поглощение первичного фотона с энергией $h\nu$ и испускание фотона с энергией $h\nu'$ (где $\nu' = \nu \pm \nu_j$). Если свет вступает во взаимодействие с молекулой, находящейся в невозбужденном состоянии, то он отдает ей часть энергии, превращаясь в свет меньшей частоты (красный спутник, а) согласно соотношению $h\nu' = h\nu - h\nu_j$ или $\nu' = \nu - \nu_j$. Если молекула обладает запасом колебательной энергии $h\nu_j$, то она может ее потерять и тогда падающий фотон превращается в фотон большей частоты (фиолетовый спутник, б): $h\nu' = h\nu + h\nu_j$ или $\nu' = \nu + \nu_j$.

Рис. 11.18. Схемы спектров (а) и антивисков (б) переходов при комбинационном рассеянии света (O – основной уровень, ν_j – возбужденный, ν_j – промежуточный электронный уровень молекулы)

Поскольку число молекул, имеющих избыток колебательной энергии (т.е. находящихся в возбужденном состоянии) значительно меньше числа невозбужденных молекул, то интенсивность фиолетовых спутников меньше интенсивности красных спутников. С повышением температуры число возбужденных молекул быстро растет, соответственно возрастает интенсивность фиолетовых спутников.

Явление рассеяния света широко используют при исследованиях в физике, химии, в различных областях техники. Спектры рассеяния света позволяют определить атомные и молекулярные характеристики веществ, их упругие и релаксационные постоянные. В ряде случаев эти спектры являются единственным источником информации о запрещенных переходах в молекулах. На рассеянии света основаны многие методы определения размеров и формы мелких частиц, что особенно важно, например, при исследовании полимерных растворов. Методами комбинационного рассеяния света изучают квазицели в твердом теле, идентифицируют инди-

видуальные вещества в смесях. Применение лазеров в качестве источников возбуждающего света (см. 11.3.3) значительно расширило круг объектов, доступных для исследования методами комбинационного рассеяния света, и, что немаловажно, резко смягчило требования к качеству исследуемого вещества.

11.2.4. Фотоэффект

При воздействии света на вещество происходит передача веществу энергии световой волны, в результате чего могут возникнуть различные физические эффекты, одним из которых является фотоэффект.

Фотоэффект – испускание электронов веществом при поглощении им квантов электромагнитного излучения – открыт в 1887 г. немецким физиком Г.Герцем (H. Hertz). Первые фундаментальные исследования фотоэффекта выполнены А.Г. Столетовым (1888 г.), а теоретическое объяснение законов фотоэффекта дал А.Эйнштейн (1905 г.).

Фотоэффект – квантовое явление, его открытие и исследование сыграли важную роль в экспериментальном обосновании квантовой теории. Свободный электрон не может поглотить фотон, так как при этом не могут соблюдаться одновременно законы сохранения энергии и импульса. Испускание электрона атомом, молекулой или конденсированной средой возможно только благодаря связи электрона с его окружением. Эта связь характеризуется в атоме энергией ионизации E_i , в конденсированной среде – работой выхода A . Закон сохранения энергии при фотоэффекте выражается соотношением Эйнштейна: $h\nu = E + A$, где $h\nu$ – энергия фотона, E – кинетическая энергия фотоэлектрона.

В конденсированных средах механизм поглощения фотонов зависит от их энергии. При $h\nu \geq A$ излучение поглощается электронами проводимости (в металлах) или валентными электронами (в полупроводниках и диэлектриках). В результате этого может наблюдаться внешний фотоэффект, т.е. фотоэлектронная эмиссия, с граничной энергией фотонов, равной работе выхода A , либо внутренний фотоэффект (перераспределение электронов по энергетическим состояниям) с граничной энергией фотонов, равной ширине запрещенной зоны конденсированного тела.

Внешний фотоэффект (фотоэлектронная эмиссия) – испускание электронов твердыми телами или жидкостями под действием электромагнитного излучения. Практическое значение имеет фотоэлектронная эмиссия из твердых тел в вакууме.

Для изучения фотоэффекта используют вакуумную трубку, содержащую катод и анод. Катод, покрытый исследуемым веществом, освещают монохроматическим светом, проходящим в трубку через прозрачное окно. Изменяя напряжение U между катодом и анодом, регистрируют фототок i (рис. 11.19).

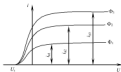


Рис. 11.19. Вольт-амперная характеристика внешнего фотоэффекта при разных интенсивностях излучения ($\Phi_3 > \Phi_2 > \Phi_1$), U_0 – фотоэлектронная работа

Основные закономерности фотоэлектронной эмиссии: количество испускаемых электронов (величина фототока) пропорционально интенсивности излучения (законом Столетова, открыт в 1888 г. русским физиком А.Г. Столетовым);

для каждого вещества при определенном значении его работы выхода существует *длинноволновая граница* λ_0 фотоэффекта (или пороговая энергия фотонов $h\nu_0$, где $\nu_0 = c/\lambda_0$), за которой (при $\lambda > \lambda_0$) фотоэлектронная эмиссия не наблюдается;

максимальная кинетическая энергия фотоэлектронов линейно возрастает с частотой ν падающего излучения и не зависит от его интенсивности:

$$\left(m\nu^2 / 2 \right)_{\max} = h\nu - h\nu_0. \quad (11.9)$$

Эти закономерности строго выполняются лишь при температуре $T = 0$ К. При $T > 0$ К фотоэлектронная эмиссия может наблюдаться и при $\lambda > \lambda_0$, но с малым квантовым выходом (*квантовый выход* Y – число эмитированных электронов в расчете на один фотон, падающий на поверхность конденсированного тела).

Фотоэлектронная эмиссия из металлов возникает, если энергия фотонов $h\nu$ превышает работу выхода металла A . Для поверхностей образцов из большинства чистых металлов $A > 3$ эВ, поэтому фотоэлектронная эмиссия из металлов может наблюдаться в ультрафиолетовой (а для щелочных металлов – и в видимой) области спектра. Вблизи порога фотоэлектронной эмиссии для большинства металлов квантовый выход $Y \sim 10^{-4}$ электронов/фотон. Малость значений Y обусловлена тем, что энергию, достаточную для преодоления работы выхода, имеют только те электроны, которые образовались вблизи поверхности образца на глубине не более $\sim 10^{-7}$ см (свет проникает в металлы на глубину $\sim 10^{-5}$ см и там в основном

поглощается). Кроме того, поверхности металлических образцов сильно отражают видимое и ближнее УФ излучение.

С увеличением энергии фотонов коэффициент отражения металлов резко падает, энергия электронов, поглотивших фотоны, возрастает, и Y быстро увеличивается. Так, при $h\nu = 15$ эВ Y у некоторых металлов (Pt, W, Sn, Ta, Be и др.) достигает значений 0,1–0,2 электрона/фотон. Загрязнение поверхности металла может сильно снизить его работу выхода, вследствие чего порог фотоэлектронной эмиссии сдвигается в сторону более длинных волн (из УФ в видимую область) и Y в этой области может сильно возрасти. Это явление используют для создания фотокатодов, покрывая чистую поверхность металла мономолекулярным слоем электроположительных атомов или молекул (Cs, Rb и др.). Значения работы выхода некоторых металлов приведены в табл. 11.4.

Таблица 11.4. Работа выхода металлов

Металл	A , эВ	Металл	A , эВ
Цезий	1,81	Железо	4,31
Калий	2,22	Медь	4,40
Натрий	2,35	Кобальт	4,41
Литий	2,38	Никель	4,50
Марганец	3,63	Вольфрам	4,54
Серебро	4,30	Хром	4,58
Золото	4,36	Платина	5,32

В полупроводниках и диэлектриках порог фотоэлектронной эмиссии $h\nu_0 = E_g + \chi$, где E_g – ширина запрещенной зоны, χ – средство к электроду, представляющее собой потенциальный барьер для электронов проводимости. Величина $h\nu_0$ иногда называемая для полупроводников фотоэлектрической работой выхода, как правило, превосходит A . При $h\nu < h\nu_0$ может наблюдаться фотоэлектронная эмиссия с очень малым квантовым выходом, связанная с возбуждением электронов с энергетических уровней примесей, дефектов и поверхностных состояний, расположенных в запрещенной зоне. Для большинства чистых полупроводников $h\nu_0 > 3,5$ эВ и фотоэлектронная эмиссия наблюдается только в УФ области спектра. Нанесение на полупроводники мономолекулярных слоев щелочных и щелочноземельных металлов приводит к уменьшению χ и $h\nu_0$.

Для полупроводников величина Y определяется рассеянием энергии фотоэлектронов при их движении в объеме полупроводника к границе раздела. Скорость рассеяния энергии фотоэлектронов и глубина, с которой они могут выйти в вакуум (глубина выхода), зависят от величины χ и от соотношения χ и E_p . Если $\chi > E_p$, значительная часть энергии фотоэлектронов расходуется на ударную ионизацию (генерацию электронно-ды-



Рис. 11.20. Зависимость квантового выхода от энергии фотона для омаксиметрического образца: 1 – n-тип, 2 – p-тип

Дырочные полупроводники (p-типа) имеют более высокий квантовый выход, чем электронные (n-типа), что объясняется существованием привоэктного пространственного заряда и связанного с ним электрического поля. В электронных полупроводниках электрическое поле, локализованное вблизи поверхности образца, тормозит фотоэлектроны и препятствует их выходу в вакуум. В дырочных полупроводниках, напротив, электрическое поле ускоряет электроны и способствует их выходу в вакуум. В дырочных полупроводниках энергия покоящегося электрона в вакууме даже при $\chi > 0$ может оказаться ниже дна зон проводимости. Такую ситуацию называют *ограждаемостью электронным средствием*. В этом случае

$$Y = \frac{(1-R)B}{1+U/\alpha L},$$

где R – коэффициент отражения; α – коэффициент оптического поглощения; L – диффузионная длина пробега электронов; $B = 0,05-0,5$ – вероятность выхода фотоэлектронов в вакуум. Все эффективные фотокатоды выносятся на основе полупроводников p-типа.

Внутренний фотоэффект – возникновение свободных носителей заряда (электронов и/или дырок) в твердом теле при поглощении квантов электромагнитного излучения (фотонов). Внутренний фотоэффект наблюдается в основном в полупроводниках и регистрируется как увеличение электропроводности под действием электромагнитного излучения (*фотопроводимость*).

Вольт-амперная характеристика внутреннего фотоэффекта при постоянном составе потока Φ в отличие от внешнего фотоэффекта не имеет участка тока насыщения. Величина фототока i пропорциональна напряжению U , приложенному к образцу (рис. 11.21).

рочных пар), потому глубина выхода электронов мала, а $Y \leq 10^{-1}$ электрона/фотон (рис. 11.20). Если $\chi < E_g$, ударная ионизация невозможна, глубина выхода становится значительно больше, а квантовый выход достигает величины $\sim 10^{-1}$ электрона/фотон (такими значениями Y обладает эффективные фотокатоды). В диэлектрических кристаллах широко-галлоидных соединений средство к электрону невелико, потому U резко возрастает от самого порога фотоэлектронной эмиссии и достигает высоких значений.

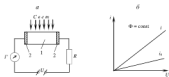


Рис. 11.21. Схема прибора (а) и вольт-амперная характеристика (б) вакуумного фотоэффекта: 1 – полупроводник; 2 – металлические электроды; G – гальванический элемент; R – сопротивление; I_0 – токовой ток; I_1 – фототок

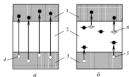


Рис. 11.22. Механизм образования концентрационной фотопроводности: а – собственная; б – примесная; 1 – зона проводимости; 2 – запрещенная зона; 3 – валентная зона; 4, 5 – дырки в валентной зоне; б – примесные уровни

Обычно фотопроводность возникает вследствие увеличения в полупроводнике концентрации подвижных носителей заряда под действием света (*концентрационная фотопроводность*). Она обусловлена протеканием нескольких процессов (рис. 11.22):

фотоны «вырывают» электроны из валентной зоны 4 и «забрасывают» их в зону проводимости, одновременно возрастает число электронов проводимости и дырок (*собственная фотопроводность*);

электроны из заповенной зоны 5 «забрасываются» на свободные примесные уровни а, 4, 5 – дырки в валентной зоне; (*дырочная примесная фотопроводность*);

электроны с примесных уровней б «забрасываются» в зону проводимости (*электронная примесная фотопроводность*).

Концентрационная фотопроводность может возникать только при возбуждении электронов достаточно коротковолновым излучением, когда энергия фотонов превышает ширину запрещенной зоны полупроводника

лабо расстояние между одной из зон и примесным уровнем. Величина концентрационной фотопроводимости пропорциональна квантовому выходу Υ и времени жизни фотомноносителей, т.е. избыточных носителей заряда, возбуждаемых светом. Обычно при освещении вещества видимым светом $\Upsilon < 1$ из-за процессов, приводящих к поглощению света, но не связанных с образованием носителей заряда (возбуждение экситонов, примесных атомов, фононов и др., см. рис. 11.11). При облучении вещества УФ- или более жестким излучением $\Upsilon > 1$, так как энергия фотона настолько велика, что он не только вырывает электрон из заполненной зоны, но и сообщает ему кинетическую энергию, достаточную для ударной ионизации атомов вещества.

Время жизни носителя заряда (т.е. время τ , которое он в среднем проводит в свободном состоянии) определяется процессами рекомбинации. В зависимости от структуры материала, его чистоты и температуры τ может меняться в пределах от 1 до 10^{-9} с.

Фотоэлектрические процессы при внутреннем фотоэффекте обладают инерционностью, т.е. фототок не сразу достигает значения, соответствующего данному световому потоку. В начале облучения число образующихся в образце фотоэлектронов превосходит число рекомбинирующих, что обуславливает рост фототока. По истечении времени τ устанавливается динамическое равновесие между возникающими и рекомбинирующими фотоэлектронами и фототок достигает максимального значения при данном световом потоке. После выключения света все фотоэлектроны рекомбинируют в среднем за время τ , в течение которого происходит спадание фототока до нуля (рис. 11.23).



Рис. 11.23. Изменение светового потока (а) и фототока (б) в зависимости от времени

Все фотоэлементы широко применяют в научных экспериментах и технике. Приборы, в которых фотоэффект используется для преобразования световой энергии в электрическую, называются фотоэлементами. К ним относятся вакуумные и газонаполненные фотоэлементы, фотоэлектронные умножители, фоторезисторы и фотодиоды, электронно-оптические преобразователи.

Фотоэлементы используют в автоматике и телемеханике, звуковом кино, телевидении, оптической телеграфии, для измерения силы света (люксометры), температуры (пирометры) и др.

11.2.5. Люминесценция

Люминесценцией называют свечение тела, не вызываемое его нагреванием. По определению С.И. Вавилова, основателя советской научной школы физический оптики, люминесценция — это излучение света телами, избыточное над тепловым излучением при той же температуре и имеющее раз-

тельность, значительно превышающую период световых колебаний, т.е. больше $\sim 10^{10}$ с. Это отличает люминесценцию от теплового равновесного излучения, которое в видимой области спектра заметно только при температуре тела в несколько сотен или тысяч градусов, а то время как доминировать оно может при любой температуре (поэтому люминесценцию часто называют *холодовым свечением*). Критерий длительности, фигурирующий в определении Вавилова, позволяет отличить люминесценцию от других видов рассеяния и отражения света или от излучения Черенкова–Вавилова (см. П.2.7). Эти процессы очень кратковременны и прекращаются сразу с прекращением возбуждения. В отличие от них при люминесценции между поглощением и испусканием света происходят промежуточные процессы обмена энергией, длительность которых гораздо больше периода световой волны. В результате при люминесценции исчезает корреляция между фазами колебаний поглощенного и излученного света.

Излучение люминесценции происходит в видимом, ближнем УФ и ИК световых диапазонах. Природные явления люминесценции (северное сияние, свечение некоторых насекомых, минералов, гниющего дерева) были известны еще в древности; систематическое изучение люминесценции началось в XIX в.

Люминесценцию классифицируют по виду возбуждения вещества, механизму преобразования энергии и временным характеристикам свечения.

По виду возбуждения различают следующие виды люминесценции:

- *фотолюминесценция* – свечение, возникающее под действием световых лучей оптического диапазона, чаще всего возбуждаемое светом видимого и УФ диапазонов;
- *катодолуминесценция* – возбуждение свечения при бомбардировке вещества быстрыми электронами или ионами;
- *радиолуминесценция* – возбуждение свечения рентгеновским излучением, α -, β - и γ -лучами;
- *триболуминесценция* – свечение, возникающее при механических воздействиях, приводящих к растрескиванию кристаллов;
- *леиминесценция*, которую индуцирует протекание в веществах химических реакций;
- *биолуминесценция*, которая присуща живым организмам и является разновидностью хемилюминесценции.

По длительности свечения люминесценцию подразделяют на *флуоресценцию* (длительность затухания свечения 10^{-9} – 10^{-7} с и менее) и *фосфоресценцию* (от 10^{-7} с до нескольких часов). Как правило, механизмы свечения у флуоресценции и фосфоресценции не одинаковы.

По механизму процессов, происходящих в атоме (молекуле) вещества под воздействием возбуждающего фотона, люминесценцию раз-

делают на резонансную, спонтанную, вынужденную и рекомбинационную. Элементарный акт люминесценции состоит из поглощения молекулой кванта света частотой ν_{12} , перехода молекулы с основного уровня энергии I (рис. 11.24) на возбужденный уровень 2 и излучательного перехода на уровень 1 с испусканием фотона частотой $\nu_{21} \approx \nu_{12}$ (резонансная флуоресценция, характерная для некоторых простых молекул, наблюдается также в примесных кристаллах). Сомнительные люминесценция отличается от резонансной тем, что после поглощения фотона молекула очень быстро (за время около 10^{12} с) безизлучательно переходит на уровень 3 , с которого происходит излучение с частотой $\nu_{31} < \nu_{12}$. Кинетика затухания спонтанной люминесценции в простейшем случае (малы вероятности безизлучательных переходов) соответствует экспоненциальному закону:

$$I = I_0 \exp(-t/\tau),$$

где I_0 и I – интенсивности люминесценции в начальный момент времени и через время t ; $\tau = 1/A$ – время жизни возбужденного состояния; A – вероятность спонтанного перехода в единицу времени.



Рис. 11.24. Схема излучательных переходов при элементарном акте люминесценции: I – основной уровень энергии молекулы; 2 – уровень возбуждения (поглощения); 3 – уровень излучения

В некоторых случаях молекула, прежде чем перейти на уровень излучения 1 , оказывается на промежуточном метастабильном уровне, и для перехода на уровень 1 ей необходимо сообщить дополнительную энергию (например, в виде тепла или света). Такую люминесценцию называют *вынужденной*.

Люминесценция в разных веществах отличается в основном механизмом перехода атома (молекулы) с уровня поглощения 2 на уровень излучения 1 . Передача энергии возбужденным атомом другим атомам осуществляется электронами по механизмам ионизации или рекомбинации, а также при столкновении возбужденного и невозбужденного атомов. В конденсированных средах энергия возбуждения может передаваться также с помощью колебаний ядер. В кристаллах определяющей становится передача энергии с помощью электронов проводимости, дырок и экситонов. Если заключительным актом передачи энергии является рекомбинация частиц (электронов и дырок или экситонов и дырок), то сопровождающая этот процесс люминесценция называется *рекомбинационной*. Кинетика ре-

комбинационной люминесценции описывается гиперболическим законом затухания:

$$I = I_0 / (1 + \rho t)^2,$$

где ρ – постоянная.

Вещства, способные к люминесценции, называют люминофорами. Из них наибольшее применение в технике получили кристаллофосфоры – кристаллические вещества, способные люминесцировать. В широком диапазоне времени кинетику затухания люминесценции кристаллофосфоров аппроксимируют гиперболой Беккереля:

$$I = I_0 / (1 + \rho t)^\alpha,$$

где $\alpha \leq 2$. В зависимости от глубины ловушек и температуры, затухание люминесценции кристаллофосфоров может длиться от $\sim 10^{-8}$ до нескольких часов.

Необходимым условием люминесценции является превышение вероятности излучательных переходов над вероятностью безизлучательных. В противном случае происходит явление люминесценции – уменьшение выхода люминесценции – отношения излученной энергии к поглощенной (для фотолюминесценции – отношения числа излученных квантов к числу поглощенных). Тухление люминесценции может происходить при добавлении в люминофор примесей (примесное тухление), при увеличении в нем сверх допустимого предела концентрации самого люминесцирующего вещества (концентрационное тухление), при нагревании (температурное тухление), под действием ИК-излучения, электрического поля и др. (рис. 11.25).

С.И. Вавилов предложил для описания концентрационного тухления эмпирическую формулу

$$B = B_0 \exp[-\alpha(C - C_0)],$$

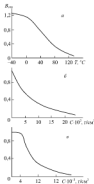


Рис. 11.25. Тухление флуоресценции α – температурное (охлаждение раствора в глицерине); β – примесное (раствор флуоресцина + йодистый калий); γ – концентрационное (раствор флуоресцина в метаноле) (справки: $B_{0\alpha} = 0,8\%$ – эмпирический излучательный выход при наличии и отсутствии примеси)

где B и B_0 – энергетический выход при наличии и отсутствии тушения; $B = E_0 / E_{\Sigma}$, E_0 и E_{Σ} – энергия флуоресценции и поглощенная энергия возбуждения; α – константа, C и C_0 – концентрации флуоресцирующего вещества – исходная и критическая, при которой начинается тушение.

Интерес к исследованию люминесценции вызван, во-первых, потребностями физических наук (сведения об энергетическом состоянии веществ, пространственной структуре молекул, информация о процессах, происходящих в клетках на молекулярном уровне, и др.) и, во-вторых, важностью практического применения люминесценции. Яркую люминесценцию ряда веществ используют для обнаружения малых количеств примесей. Католюминесценция лежит в основе свечения экранов осциллографов, телевизоров, компьютерных мониторов и т.д. Кристаллофосфоры применяют в люминесцентных лампах для создания светящихся индикаторов, световых таблиц, панелей. Многие органические люминофоры используют в качестве активных элементов жидкостных лазеров, люминесцентными красками окрашивают ткани, дорожные знаки, одежду и др.

11.2.6. Тормозное излучение

Электромагнитное излучение, испускаемое заряженной частицей при ее рассеянии (торможении) в электрическом поле, получило название тормозного. Интенсивность тормозного излучения пропорциональна квадрату ускорения заряженной частицы. Поскольку ускорение обратно пропорционально массе m частицы, то в одном и том же поле тормозное излучение электрона в миллионы раз мощнее излучения протона. Поэтому чаще всего находят практическое применение тормозное излучение, возникающее при рассеянии электронов в электростатическом поле атомных ядер и электронов. Такова, в частности, природа тормозных рентгеновского излучения и гамма-излучения, испускаемых быстрыми электронами при прохождении через вещество.

Интенсивность тормозного излучения электрона пропорциональна квадрату атомного номера Z ядра, в поле которого он тормозится. По закону Кулона сила f взаимодействия электрона с ядром пропорциональна заряду ядра Ze , где e – элементарный электрический заряд, а ускорение определяется вторым законом Ньютона $a = f / m$.

Торможение электрона в веществе преимущественно за счет тормозного излучения происходит в том случае, если его энергия больше некоторой критической энергии E_0 . При меньших энергиях преобладают потери на возбуждение и ионизацию атомов. Например, для свинца $E_0 \approx 10$ МэВ, для воздуха – 200 МэВ.

Спектр фотонов тормозного излучения непрерывен. Согласно представлениям квантовой электродинамики, при попадании движущегося электрона в поле ядра существует определенная вероятность квантового перехода электрона в состоянии с меньшей энергией с испусканием фотона. Поскольку энергия фотона E_γ равна разности начальной и конечной энергий электрона, спектр тормозного излучения имеет резкую границу при энергии фотона, равной начальной кинетической энергии электрона T_0 , т.е. при $E_\gamma/T_0 = 1$ (рис. 11.26).

Так как вероятность излучения фотона в элементарном акте рассеяния электрона пропорциональна Z^2 , то для получения повышенного выхода фотонов тормозного излучения используют мишени из вещества с большим Z (свинец, платина и т.п.), которые облучают электронными пучками.

Угловое распределение тормозного излучения существенно зависит от энергии движущегося электрона. При ультрарелятивистских энергиях электрона ($T_0 \gg m_0 c^2$) направление тормозного излучения совпадает с направлением движения электрона и локализуется в пределах телесного угла (в радианах) $\theta \approx m_0 c^2/T_0$. Этот эффект используют для получения интенсивных лучей фотонов высокой энергии (γ -излучения) на электронных ускорителях.

Электроны высоких энергий ($T_0 \gg 100$ МэВ), проходя через вещество, испытывают мимолетное рассеяние на его атомах. В аморфных веществах это приводит к снижению интенсивности и расширению пучка тормозного излучения, а в кристаллических – к дифракции электронов и появлению резких максимумов в спектре тормозного излучения.

11.2.7. Излучение Черенкова-Вавилова

Советские физики П.А. Черенков и С.И. Вавилов обнаружили (1934 г.), что при движении в веществе заряженных частиц с постоянной скоростью v , превышающей фазовую скорость света в этом веществе, т.е. при условии $v > c/n$ (n – показатель преломления среды), возникает электромагнитное излучение, названное впоследствии излучением (эффектом) Черенкова-Вавилова. На рис. 11.27 показана схема установки для наблюдения этого эффекта. Жидкость J в сосуде облучает потоком γ -квантов с энергией порядка 1 МэВ и выше. Выбитые из атомов жидкости электро-



Рис. 11.26. Теоретическая зависимость относительности I тормозного излучения электронов в связи от энергии фотона E_γ (кривые по осям) – энергии T_0 и атомного номера среды электрона Z , $m_0 c^2 = 0,511$ МэВ

ны поглощают энергию квантов и движутся в направлении OL со скоростью, превышающей фазовую скорость света в жидкости. Возбуждаемое электронами свечение Черенкова–Вавилова распространяется в направлениях, определяемых углом θ . Оно отражается от зеркала Z и направляется объективом J на фотопластинку или фотоэлектрический приемник.



Рис. 11.27. Схема установки Черенкова–Вавилова

Отличительные особенности излучения Черенкова–Вавилова:

свечение наблюдается у всех чистых прозрачных жидкостей, а его яркость мало зависит от их химического состава;

в отличие от люминесценции не наблюдается ни температурного, ни примесного тушения;

излучение распространяется лишь по направлениям, составляющим острый угол θ с траекторией частицы, т.е. вдоль образующих конуса, ось которого совпадает с направлением скорости частицы; $\cos\theta = (c/n)/v = c/\beta n$.

Возникновение излучения Черенкова–Вавилова и его закономерности теоретически объяснены в 1937 г. советскими физиками И.Е. Таммом и И.М. Франком (Черенков, Тамм и Франк в 1958 г. удостоены Нобелевской премии) на основе представлений об интерференции и дифракции света с использованием принципа Гюйгенса.

Согласно классической электродинамике, заряженная частица (например, электрон) излучает электромагнитные волны лишь при движении с ускорением. Тамм и Франк показали, что это утверждение справедливо лишь до тех пор, пока скорость заряженной частицы не превысит фазовую скорость c/n электромагнитных волн в среде, в которой частица движется. Если частица имеет скорость $v > c/n$, то, даже двигаясь в среде равномерно, она будет излучать электромагнитные волны. Следует подчеркнуть, что речь идет о фазовой скорости света, поэтому здесь нет никакого противоречия с теорией относительности, которая оперирует скоростью света в вакууме, являющейся предельной скоростью движения в природе.

Излучение Черенкова–Вавилова нашло широкое применение в ядерной физике и физике элементарных частиц. На нем основано действие так

называемых черенковскими счетчиками, т.е. детекторов релятивистских заряженных частиц, излучение которых регистрируется с помощью фотоумножителей. Несмотря на слабость свечения, счетчики достаточно чувствительны, чтобы зарегистрировать свечение единственной заряженной частицы. Так, например, в 1955 г. с помощью черенковских счетчиков на ускорителе протонов в Беркли (США) впервые была экспериментально обнаружена короткоживущая элементарная частица – антинейтрон.

11.2.8. Эффект Комптона

Эффект Комптона – упругое рассеяние рентгеновского или γ -излучения на свободных (или слабосвязанных) электронах, сопровождающееся увеличением длины волны. Иными словами, эффект Комптона состоит в изменении длины волны рентгеновских или γ -лучей, происходящем при их рассеянии в веществе. Эффект открыт в 1922 г. американским физиком доктором Нобелевской премии А. Комптоном (А. Compton) при исследовании рассеяния рентгеновских лучей в парафине. Схема опыта Комптона приведена на рис. 11.28. Выделенный диафрагмами 1 и 2 узкий пучок рентгеновского излучения 3 направляют на образец 4 рассеивающего вещества. Спектральный состав рассеянного излучения исследуют с помощью рентгеновского спектрографа 5, состоящего из кристалла 6 и ионизационной камеры 7.



Рис. 11.28. Схема опыта Комптона

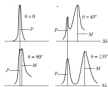


Рис. 11.29. Зависимость интенсивности рассеянного рентгеновского излучения от угла рассеяния, пропорциональной длине волны: P – исходящая линия спектра, M – линия спектра, положение которой зависит от угла рассеяния θ

На рис. 11.29 приведены спектры рассеяния графитом рентгеновских монохроматических ($\lambda=0,071$ нм) лучей в зависимости от угла рассеяния θ . Видно, что в рассеянном рентгеновском излучении присутствуют две линии: одна, соответствующая первичной длине волны λ падающего на

вещью излучения (несмещающаяся линия P' , и вторая (M) с длиной волны λ' , смещенной в длинноволновую сторону. Величина смещения $\Delta\lambda$ не зависит от длины волны рассеиваемых рентгеновских лучей и природы рассеивающего вещества, а определяется только величиной угла рассеяния θ :

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \lambda(1 - \cos\theta) = 2\lambda \sin^2(\theta/2), \quad (11.10)$$

где $\lambda = \frac{h}{m_e c}$ – комptonовская длина волны (при рассеении фотона на электроне $\lambda = 2,426 \cdot 10^{-12}$ м); m_e – масса электрона.

Эффект Комптона не укладывается в рамки волновой теории, согласно которой длина волны света при его рассеении изменяться не должна: под действием периодического поля световой волны электрон колеблется с частотой поля и потому излучает рассеянные волны той же частоты. Точная релятивистская теория эффекта Комптона дана в рамках квантовой электродинамики на основе квантовых представлений о природе света.

Если считать, что излучение имеет корпускулярную природу, т.е. представляет собой поток фотонов, то эффект Комптона – результат упругого столкновения рентгеновских фотонов со свободными электронами вещества (электроны легких атомов слабо связаны с ядрами, поэтому их можно считать свободными). В процессе этого столкновения фотон передает электрону часть своей энергии и импульса в соответствии с законами их сохранения и изменяет направление движения (рассеивается). Рис. 11.30 иллюстрирует закон сохранения импульса при эффекте Комптона. Уменьшение энергии фотона означает увеличение длины волны рассеянного излучения. Электрон, ранее покоившийся, приобретает импульс p_e , энергию E_e и приходит в движение – испытывает отдачу. Совместное решение уравнений, выражающих законы сохранения энергии и импульса при эффекте Комптона, дает для сдвига световой волны $\Delta\lambda$ выражение, совпадающее с полученной опытным путем формулой Комптона (11.10). Из этих же уравнений можно получить выражение для энергии E_e электрона (отдачи (комptonовского электрона)) в зависимости от угла его вылета φ . Таким образом, была показана правильность корпускулярных представлений о механизме эффекта Комптона и тем самым правильность исходных представлений квантовой теории.



Рис. 11.30. Схема упругого столкновения фотона и электрона в эффекте Комптона; p_i и p_f – импульсы падающего и рассеянного фотонов; p_e – импульс электрона отдачи

При рассмотрении механизма рассеяния фотона предполагалось, что он взаимодействует со свободным электроном. В опытах по рассеянию фотонов веществом электроны не свободны, а связаны в атомах. Если энергия фотона E_γ велика по сравнению с энергией связи электронов в атоме, то рассеяние происходит на свободных электронах. Если же E_γ недостаточна для того, чтобы вырвать электрон из атома, то фотон обменивается с атомом энергией и импульсом. Так как масса атома очень велика по сравнению с эквивалентной массой фотона E_γ/c^2 , то отдача практически отсутствует и рассеяние фотонов происходит без заметного изменения их энергии, т.е. без изменения длины волны, – когерентно. В тяжелых атомах лишь периферические электроны связаны слабо, поэтому в спектре рассеянного излучения присутствует как смещенная, комптоновская, линия от рассеяния на таких электронах, так и несмещенная – от рассеяния на атоме в целом.

Из приведенных рассуждений следует, что эффект Комптона не может наблюдаться в видимой области спектра, поскольку энергия фотона видимого света сравнима с энергией связи электронов в атоме, поэтому даже внешний электрон атома нельзя считать свободным.

В заключение отметим, что, согласно квантовым представлениям, как эффект Комптона, так и фотоэффект (см. 11.2.4) обусловлены взаимодействием фотонов с электронами. В первом случае фотон рассеивается, во втором поглощается. Рассеяние происходит при взаимодействии фотона со свободным электроном, а фотоэффект – со связанными электронами. Так как при столкновении фотона со свободным электроном не может произойти поглощения фотона (это противоречило бы законам сохранения импульса и энергии), то может наблюдаться только его рассеяние, т.е. эффект Комптона.

11.2.9. Фотохимическое и механическое действие света

Под воздействием света в веществе могут происходить разнообразные химические превращения; кроме того, свет, взаимодействуя с веществом, оказывает на него механическое действие.

Фотохимические реакции – это химически превращения вещества, возбуждаемые действием света. Многие из них играют важную роль в природе и технике. В первую очередь следует отметить **фотосинтез** – процесс образования органических соединений (углеводов, белков, жиров) клетками высших растений, водорослей и некоторых бактерий за счет энергии света. Фотосинтез является основным процессом образования органических веществ на Земле, определяющим круговорот углерода, кислорода и других элементов, а также основным механизмом трансформации солнечной энергии на нашей планете. Большое значение имеет

фотохимическая реакция образования озона O_3 из молекулярного кислорода под действием УФ-излучения Солнца:



где O_2^* – возбужденная молекула кислорода. Озон поглощает УФ излучение Солнца в области 250 – 260 нм, которое губительно действует на живые организмы. Под действием света происходит разложение некоторых молекул на отдельные элементы, а также образование сложных молекул из более простых. Так, фотохимическая реакция разложения бромистого серебра $AgBr$ (и других галогенидов серебра) лежит в основе *фотографического процесса*. Под воздействием УФ излучения осуществляют *фотомономеризацию* – образование макромолекул из мономеров.

Изучение химических превращений, протекающих под действием светового излучения, является предметом области науки, получившей название *фотохимии*. Начало количественному изучению фотохимических процессов было положено в 1818 г. Т. Гротгусом (Т. Grotthuss, прибалтийской физик и химик), который открыл гипотезу о тепловом действии света и установил, что химическое действие на вещество оказывает только поглощенная им часть света (*закон Гротгуса*). Затем было установлено (1862 г., немецкий химик Р. Бунзен, R. Wisnen, и английский химик Г. Роско, H. Roscoe), что выход фотохимической реакции пропорционален произведению интенсивности излучения на время его действия и что «работоспособность только поглощенного, а не всего падающего на вещество излучения (голландский физикохимик Я. Ван-Гофф, J. Van't Hoff, 1904 г.). В 1839 г. Л. Дагер (L. Daguerre, французский художник и изобретатель) изобрел фотографический процесс, основанный на фотохимическом разложении галогенидов серебра.

Теоретические основы фотохимии стали создаваться в начале XX в. благодаря появлению квантовой теории и развитию спектроскопии. А. Эйнштейн сформулировал (1912 г.) *закон квантовой эквивалентности*, согласно которому каждый поглощенный квант света вызывает одну элементарную реакцию, т.е. способен возбудить только одну молекулу. Элементарная реакция может быть химической, приводящей к превращению вещества, либо физической, состоящей в возбуждении молекулы и обратном испускании поглощенной энергии.

Основной характеристикой фотохимических реакций является их *квантовый выход* γ , равный отношению числа прореагировавших молекул к числу поглощенных квантов. Квантовый выход первичного продукта фотохимической реакции

$$\gamma = \phi k_1[X] / \sum k_i,$$

где k_1 и k_2 – константы скорости реакций; соответственно рассматриваемой и мономолекулярных (первого порядка); X – концентрация реагента бимолекулярных реакций; ϕ – квантовый выход молекул в возбужденном состоянии. В разных фотохимических реакциях величина Γ имеет различные значения, а ее измерение представляет собой один из путей получения информации о механизме фотохимической реакции.

Механическое действие света на вещество сопровождается процессами поглощения и отражения оптического излучения. Одним из таких действий является световое давление.

Гипотезу о световом давлении впервые высказал немецкий ученый-астроном И. Кеплер (I. Kepler) в 1619 г. для объяснения отклонения хвостов комет, пролетающих вблизи Солнца. В 1873 г. Дж. Максвелл, исходя из электромагнитной теории, рассчитал величину светового давления, которая оказалась исключительно малой даже для самых сильных источников света (Солнце, электрическая дуга). Впервые экспериментально измерить световое давление удалось российскому ученому П.Н. Лебедеву в 1899 г. Результаты опытов Лебедева и более поздних исследований полностью согласовывались с величиной светового давления, рассчитанной Максвеллом, что явилось еще одним подтверждением полноты электромагнитной теории света.

Исходя из этой теории, механизм светового давления можно пояснить следующим образом (рис. 11.31).

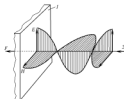


Рис. 11.31. Появление давления света

Пусть на плоскую поверхность 1 твердого тела падает световая волна 2. Ее электрический E и магнитный H векторы лежат в плоскости 1. Компонента E действует на заряд q , находящийся на поверхности, с силой $F_x = qE$. Положительный заряд начнет смещаться по направлению E , отрицательный – против E . Такое смещение представляет собой поверхностный ток j . В проводниках это будет ток проводимости, а в диэлектриках –

поляризованный ток смещения. Компонента H действует на движущийся заряд с силой Лоренца $F = (q/c)[vH]$, направленной в сторону распространения света. Равнодействующая этих сил воспринимается как давление, оказываемое светом на тело.

С точки зрения квантовой теории давление света, оказываемое на поверхность конденсированного тела, вызвано тем, что каждый фотон при соударении с поверхностью передает ей свой импульс. Расчет показывает, что импульс, сообщаемый фотонами единице поверхности тела, т.е. давление, производимое светом при нормальном падении на поверхность тела:

$$p = \frac{E_c}{c}(1+R) = w(1+R), \quad (11.11)$$

где E_c – энергия всех фотонов, падающих на единицу поверхности в единицу времени; $w = \frac{E_c}{c}$ – объемная плотность энергии излучения; c – скорость света; R – коэффициент отражения света от поверхности конденсированного тела. Формула (11.11), выведенная на основе квантовых представлений, совпадает с выражением, получаемым из электромагнитной (волновой) теории Максвелла. Таким образом, давление света одинаково успешно объясняется и волновой, и квантовой теорией.

Как видно из формулы (11.11), давление света зависит от интенсивности светового потока и составляет очень малую величину. Вычисления показывают, что в яркий солнечный день световое давление на 1 м^2 черной поверхности при нормальном падении солнечных лучей равно примерно $4,3 \cdot 10^{-6}$ Па.

Световое давление не единственный механический эффект действия света на конденсированные тела. При облучении эллиптически polarизованным светом у тела возникает вращательный механический момент – эффект Садовского (назван по имени русского физика А.И. Садовского, открывшего его в 1898 г.). Величина эффекта очень мала: для polarизованного по кругу видимого света ($v = 4 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$), интенсивность которого равна интенсивности прямых солнечных лучей, вращающий момент $M = 3 \cdot 10^{-17}$ Н·м. Эффект Садовского играет большую роль в процессах поглощения и испускания света атомами и молекулами, где его существование в значительной степени определяет правила квантования.

Изучение механического действия света, в частности светового давления, получило новый импульс в середине XX в. в связи с проблемами освоения космоса, так как давление света оказывает существенное влияние на траекторию движения искусственных спутников Земли и космических кораблей. Особенно велико световое давление в точке фокусировки излучения мощных лазеров. Это дает принципиальную возможность использо-

вать давление лазерного излучения для ускорения малых частиц до больших скоростей.

11.3. Основы квантовой электроники

Квантовая электроника – область физики, изучающая методы генерации и усиления электромагнитных волн, основанные на использовании вынужденного (индуцированного) излучения молекулами, атомами и ионами, а также свойства и применение оптических квантовых генераторов – лазеров. Слово *лазер* (*laser*) образовано начальными буквами английского выражения *light amplification by stimulated emission of radiation* – усиление света с помощью индуцированного излучения. Лазеры генерируют излучение в оптическом диапазоне (видимая, ИК и ближняя УФ области). В сантиметровом диапазоне радиоволн излучение создают *мазеры* (*microwave amplification by stimulated emission of radiation*). За основополагающие работы, которые привели к созданию лазеров и мазеров, советским ученым Н.Г. Басову и А.М. Прохорову и американскому физику Ч. Таунсу (Ch. Townes) в 1964 г. была присуждена Нобелевская премия. Действие оптических квантовых генераторов основано на вынужденном испускании фотонов под воздействием внешнего электромагнитного поля.

11.3.1. Спонтанное и вынужденное излучения

Электромагнитные волны испускают возбужденные атомы и молекулы, обладающие избыточной внутренней энергией. Переход атома с более высокого уровня энергии E_2 на более низкий E_1 сопровождается испусканием кванта излучения частоты ν , определенной из соотношения

$$h\nu = E_2 - E_1. \quad (11.12)$$

Переход атома с нижнего уровня E_1 на верхний E_2 может происходить при поглощении кванта той же частоты.

Если атом находится в основном состоянии 1, то под действием внешнего излучения возможен его переход в возбужденное состояние 2, приводящий к поглощению излучения (рис. 11.32, а). Атом, находясь в возбужденном состоянии 2, может через некоторый промежуток времени спонтанно, без каких-либо внешних воздействий перейти в состояние с низкой энергией (например, в основное), отдавая избыточную энергию в виде электромагнитного излучения (испуская фотон с энергией $h\nu$). Этот процесс называется *спонтанным* (или *самопроизвольным*) излучением (рис. 11.32, б). Так как спонтанные переходы атомов взаимно не связаны, то спонтанное излучение некогерентно.

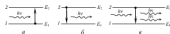


Рис. 11.32. Схематическое представление трех процессов: а – поглощение света; б – спонтанное излучение; в – вынужденное излучение

Если на атом, находящийся в возбужденном состоянии 2, действует внешнее излучение с частотой, удовлетворяющей условию (11.12), то возникает вынужденное (индуцированное) излучение с такой же частотой (рис. 11.32, в). А. Эйнштейн и П. Дирак показали (1927 г.), что вынужденное излучение (вторичные фотоны) тождественно вынуждающему излучению (первичным фотоном): оно имеет такую же частоту, фазу, поляризацию и направление распространения, как и вынуждающее излучение. Следовательно, вынужденное излучение строго когерентно с вынуждающим излучением, т.е. испущенный фотон неотличим от фотона, падающего на атом. Гипотеза Эйнштейна относительно вынужденного излучения состоит в том, что под действием электромагнитного поля частотой ν молекула может: 1) перейти с более низкого энергетического уровня на более высокий с поглощением кванта энергии $h\nu = E_2 - E_1$ (рис. 11.32, а) и 2) перейти с высокого на низкий уровень с испусканием кванта $h\nu = E_2 - E_1$ (в). Первый процесс – поглощение, второй – вынужденное излучение. Скорость каждого из них пропорциональна вероятностям B_{12} и B_{21} , где B_{12} и B_{21} – коэффициенты Эйнштейна, ρ – спектральная плотность излучения. При термодинамическом равновесии число квантов света $d\omega_1$, поглощенных за время dt при переходах $1 \rightarrow 2$, должно равняться числу квантов $d\omega_2$, испущенных в процессе обратных переходов $2 \rightarrow 1$. Число поглощенных квантов $d\omega_1 = B_{12}n_1d\nu$, где n_1 – число частиц на нижнем уровне. Число переходов с испусканием света $d\omega_2 = (A_{21} + B_{21})n_2d\nu$, где n_2 – число возбужденных частиц в состоянии 2, A_{21} – коэффициент вероятности спонтанного излучения. Выражения для B_{12} , B_{21} и их связь с A_{21} выводится в квантовой электродинамике на основе термодинамических соображений.

В системе атомов, находящейся в термодинамическом равновесии, поглощение падающего излучения преобладает над вынужденным, т.е. падающее излучение при прохождении через вещество ослабляется. Чтобы эта система усиливала падающее на нее излучение, необходимо перевести ее в неравновесное состояние, при котором число атомов в возбужденном состоянии превышает их число в основном состоянии. Такие состояния называются состояниями с *инверсией населенностей*, а находящиеся в них среды – *активными*. Процесс создания неравновесного состояния среды называется накачкой. Накачку осуществляют оптическими, электрическими и другими методами.

В классической трехуровневой системе (рис.11.33) при накачке электромагнитная волна насыщает квантовый переход E_2-E_0 , создавая инверсию населенностей квантовых уровней энергии. В условиях насыщения населенность уровня n_2 может быть больше или меньше n_1 и n_0 . Так возникает инверсия населенностей на переходах E_1-E_2 или E_1-E_0 . Интенсивность поля накачки должна быть такой, чтобы индуцированные квантовые переходы происходили значительно чаще, чем релаксационные переходы E_2-E_1 и E_1-E_0 . Трехуровневую схему накачки применяют в лазерах и лазерах.

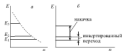


Рис. 11.33. Накачка трехуровневой системы, распределение населенностей уровней *a* – равновесие, *б* – при квантовом переходе E_1-E_2 .

В активных средах вынужденное излучение может превышать поглощение, вследствие чего пучок света при прохождении через эти среды усиливается. В этом случае явление протекает так, как если бы в законе Бугера-Ламберта (11.7) коэффициент поглощения α стал отрицательным. Поэтому активные среды можно рассматривать как среды с отрицательным коэффициентом поглощения.

11.3.2. Оптические квантовые генераторы

Инверсное состояние среды реализовано в оптических квантовых генераторах, или лазерах. По типу активной среды лазеры подразделяют на твердотельные, газовые, полупроводниковые и жидкостные. По методу накачки различают оптические, тепловые, химические, электронноионизационные и другие лазеры. В зависимости от режима генерации светового потока лазеры разделяют на импульсные и непрерывные.

Лазер обязательно имеет три основных компонента: 1) активную среду, в которой создается состояние с инверсной населенностью; 2) систему накачки – устройства для создания инверсии населенностей в активной среде; 3) оптический резонатор – устройство, формирующее выходящий световой пучок.

Первым твердотельным лазером (1960, США), работающим в видимой области спектра ($\lambda = 694,3 \text{ нм}$), был рубиновый лазер. В нем инверсия населенностей уровней энергии активной среды осуществляется по трехуровневой схеме, предложенной в 1955 г. Н.Г. Басовым и А.М. Прохоровым (рис. 11.34).



Рис. 11.34. Возбуждение атомов в трехуровневой системе: 1 – основной уровень; 2 – метастабильный уровень; 3 – уровень (полюса) возбуждения; 1 → 3 – накачка; 3 → 2 – безызлучательный переход; 2 → 1 – лазерный (вынужденный) переход

Рубин представляет собой кристалл оксида алюминия Al_2O_3 (корунд), в котором некоторые ионы Al^{3+} заменены ионами Cr^{3+} . Последние являются активными центрами. При интенсивном облучении рубина светом мощной импульсной лампы атомы хрома переходят с нижнего уровня 1 на уровень широкой полосы 3. Время жизни атомов хрома в возбужденных состояниях мало (меньше 10^{-7} с), поэтому осуществляются спонтанные переходы 3 → 1 (они незначительны и на рис. не показаны) и наиболее вероятные безызлучательные переходы на метастабильный уровень 2 с передачей избыточной энергии решетке кристалла рубина. Длительность нахождения атомов хрома в возбужденном состоянии 2 порядка 10^3 с, т.е. примерно на четыре порядка больше, чем в состоянии 3. Это приводит к «накоплению» атомов хрома на уровне 2. При достаточной мощности накачки их концентрация на уровне 2 будет гораздо больше, чем на уровне 1, т.е. возникает среда с инверсной населенностью уровня 2.

Фотон, случайно родившийся при спонтанных переходах, в принципе может породить в активной среде множество вынужденных переходов 2 → 1, в результате чего появляется лавина вторичных фотонов, являющихся копиями первичных. Таким образом зарождается лазерная генерация.

Лазерный эффект обнаружен более чем у 300 диэлектрических кристаллов с примесями. Это группа так называемых оксидных лазерных кристаллов: упомянутый рубин; иттриво-алюминиевый гранат $Y_3Al_5O_{12}(Nd^{3+})$, активированный ионами неодима; ниобат никеля $NiNbO_3(Nd^{3+})$. Вторая группа – фторидные кристаллы $LiYF_4(Nd^{3+})$, $LiHoF_4(Nd^{3+})$ и др. Они излучают в диапазоне $\lambda = 1-3$ мкм.

Для выделения направленного лазерного излучения используют оптический резонатор. В простейшем случае это пара обращенных друг другу параллельных (или вступящих) зеркал (одно из них полупрозрачное), между которыми помещена активная среда, например кристалл. Фотоны, которые выдвигаются вдоль его оси, многократно отражаются от противоположных торцов кристалла, каждый раз вызывая вынужденное испускание вторичных фотонов, которые в свою очередь генерируют вынужденное излучение и т.д. Поток фотонов вдоль оси кристалла лавинообразно нарастает и, многократно усиленный, выходит через полупрозрачное зеркало, создавая строго направленный световой пучок огромной яркости. Таким образом, оптический резонатор формирует лазерное излучение с высокой когерентностью.

Газовый лазер непрерывного действия с активной средой из смеси неона и гелия был создан в 1961 г. американскими физиками А. Джаваном (A. Javan), У. Беннетом (W. Bennet) и Д. Эрриотом (D. Herriott). Накачка в нем происходит в два этапа: гелий служит носителем энергии возбуждения, а лазерное излучение ($\lambda = 632,8$ нм) дает неон. Возбуждение атомов в газовых лазерах осуществляется с помощью электрического разряда. Мощность газовых лазеров обычно невелика – единицы ватт.

Жидкостные лазеры содержат активную среду в виде спиртового или водного раствора органического красителя, поэтому их называют еще лазерами на красителях. Теоретические основы лазера на красителях разработаны в начале 1960-х годов белорусскими физиками под руководством Б.И. Степанова. Молекулы органических красителей, используемых в жидкостных лазерах, относятся к классу сложных молекул, т.е. их спектры поглощения и люминесценции представляют собой широкие полосы (см. 1.3.3). Известно, что ширина полос сложных молекул связана с колебательной структурой электронных уровней. Инверсия населенностей в таких системах может создаваться между нижними колебательными уровнями верхнего возбужденного состояния и верхними колебательными уровнями основного состояния (см. рис. 1.10). Принципиальная схема жидкостного лазера приведена на рис. 11.35.

Излучение рубинового лазера 1 падает на кювету 2 с раствором красителя. Она помещена между двумя зеркалами 3, образующими резонатор. Излучение, генерируемое красителем, распространяется перпендикулярно направлению возбуждающего потока. Важной особенностью генерации излучения сложными молекулами является возможность перестройки частоты излучения в широких пределах – от синей до красной области спектра.

Полупроводниковые лазеры основаны на реализации излучательного квантового перехода между разрешенными энергетическими зонами, а не между дискретными уровнями энергии как в лазерах других типов. Длина волны лазерного излучения

$$\lambda = hc / E_g,$$

где h – постоянная Планка; c – скорость света; E_g – ширина запрещенной зоны. Идея создания полупроводникового лазера принадлежит советскому физiku Н.Г. Басову. Первый лазер на арсениде галлия (GaAs) был разработан в 1962 г. американскими физиками Р. Холлом (R. Hall) и М. Нейтеном (M. Neiten).



Рис. 11.35. Схема лазера на красителе

Преимуществом полупроводниковых лазерных материалов (Ga, As, SiS, PbS и др.) перед другими активными средами (кристаллы, стекла, жидкости, газы) является очень высокий коэффициент усиления электромагнитного излучения. Благодаря этому размеры активного элемента полупроводникового лазера исключительно малы (длина резонатора от 50 мкм до 1 м). Другими достоинствами полупроводниковых лазеров являются высокая к.п.д. (до 50%), возможность спектральной перестройки и большой выбор веществ для генерации излучения в широком спектральном диапазоне (от $\lambda = 0,3$ до 30 мкм). Наиболее распространенным методом накачки в полупроводниковых лазерах является инжекция неравновесных носителей заряда через p - n -переходы. Для этого используют облучение полупроводника светом высокой частоты, электронным пучком, действующим внешним электрическим полем.

Основные свойства лазерного излучения:

временная и пространственная когерентность (см. 11.1.1); время когерентности составляет 10^9 с, что соответствует длине когерентности порядка 10^2 м ($l_{\text{ког}} = ct_{\text{ког}}$), т.е. на семь порядков больше, чем для обычных источников света;

строгая монохроматность ($\Delta\lambda < 10^{-11}$ м);

большая плотность потока энергии (например, в рубиновом лазере она достигает $2 \cdot 10^{10}$ Вт/см²);

очень малое угловое расхождение в пучке (до 0,01 град).

К.п.д. лазеров колеблется в широких пределах – от 0,01 (для гелий-неонового лазера) до 75 % (для лазера на стекле с неодимом). У большинства лазеров к.п.д. составляет единицы процентов. Область длин волн, в которых возможна генерация лазерного излучения, достаточно широка (рис. 11.36).



Рис. 11.36. Совместимость длин волн генерации и излучения лазерами: 1 – полупроводниковые; 2 – диодные; 3 – на кристаллах; 4 – газовые; 5 – твердотельные

11.3.3. Применение лазеров

Необычные свойства лазерного излучения (высокая интенсивность, монохроматичность и когерентность лазерного луча, получение коротких импульсов большой амплитуды и др.) дают возможность использовать лазеры в промышленности и научных исследованиях, телевидении и связи, медицине и сельском хозяйстве, термоядерном синтезе и оптике и т.д.

Лазерная технология обработки технических материалов позволяет осуществлять сварку, резку, создание отверстий, термообработку материалов и другие операции. Их выполняют, используя главным образом газовые и твердотельные лазеры. Такое применение лазеров базируется на возможности создания с помощью оптических систем больших плотностей мощности лазерного луча (10^7 – 10^{10} Вт/см²). Лазерная технология основана на том, что при облучении обрабатываемой поверхности меньшая часть светового потока отражается, а большая поглощается изделием, вызывая нагрев материала. Поэтому желательно, чтобы обрабатываемые материалы имели большой коэффициент поглощения на длине волны излучения лазера. Проникая в изделие на глубину $b = 1/\alpha$ (α – линейный коэффициент поглощения), лазерный луч вызывает разогрев материала до температуры плавления или даже испарения. Значения этих температур определяются физико-химическими свойствами обрабатываемого материала.

Лазерная резка материалов отличается высоким качеством: незначительной зоной термического влияния луча, параллельностью кромок резания, возможностью обработки самых тугоплавких и прочных материалов. Лазерную резку металлов осуществляют, как правило, при поддуве кислорода или инертного газа, которые повышают качество и производительность резки, а также позволяют уменьшить мощность лазера.

Для пробивки отверстий используют обычно импульсные лазеры (твердотельные или на CO₂) с энергией в импульсе до нескольких десятков джоулей и длительностью импульса в несколько единиц микросекунд. Плотность лазерного излучения в зоне обработки составляет около 10^7 Вт/см². При пробивке отверстий происходит плавление материала и его испарение из зоны облучения. Отверстие растет в глубину за счет испарения, а в диаметре – вследствие плавления стенок и вытеснения расплава избыточным давлением паров. Преимущества лазерной пробивки отверстий по сравнению с механическим способом: высокая точность размещения отверстий на обрабатываемой поверхности; возможность ориентировать ось отверстия в любом направлении и получать большое отношение глубины к диаметру отверстия; высокая производительность (до нескольких сотен отверстий в минуту).

Сварку материалов осуществляют лазерами непрерывного и импульсного излучения. С помощью первых получают шовное соединение, с помощью вторых – точечное. Плотность лазерного луча в зоне обработки составляет 10^7 – 10^8 Вт/см². В основе лазерной сварки также лежит процесс плавления. Качество сварки определяется степенью взаимной растворимости материалов свариваемых изделий, плотностью контакта между ними и режимом лазерного излучения.

Термическая обработка (закалка) металлических изделий лазерным излучением основана на изменении кристаллической структуры поверх-

ного слоя обрабатываемой детали. Закалку можно осуществлять без обжига разогрева изделия на малых участках поверхности путем применения теплоизолирующих масок. Основным процессом закалки сталей является разогрев обрабатываемой зоны до температуры, при которой углерод начинает связываться, образуя твердый раствор карбида в γ -железе. Этот вид поверхностного упрочнения предпочтительнее перед традиционными технологическими методами в случаях, когда надо повысить износостойкость поверхностного слоя изделия. Лазерной закалкой можно упрочнять и тонкие ($\sim 0,2$ мм), и достаточно толстые (до 3 мм) слои изделия. Схемы некоторых видов лазерной закалки приведены на рис. 11.37.

Лазерный луч используют также для обжига полупроводников, который позволяет устранить дефекты в структуре материала, возникающие в результате нагрева при формовании изделий.

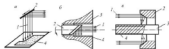


Рис. 11.37. Схемы нагрева изделий под закалку с помощью лазера: а – поверхность цилиндрического изделия; б – внутренняя поверхность отверстия; в – жароустойчивость цилиндрического изделия; 1 – лазерный луч; 2 – маска; 3 – деталь; 4 – зона закалки

В научных и прикладных исследованиях лазеры нашли широкое применение. В настоящее время созданы лазерные оптико-электронные приборы, предназначенные для измерения и контроля различных параметров объектов. Принцип действия этих приборов основан на взаимодействии лазерного излучения с веществом объекта, приводящем к поглощению света, отражению, преломлению, интерференции, дифракции, изменению поляризации световой волны и т.д.

Лазерные приборы позволяют контролировать состав материала, производить измерение размеров частиц, определять атомный вес вещества, разделять изотопы химических элементов. Выпускаются приборы для измерения геометрических размеров (порядка микрометра) технических объектов – толщины тонких пленок, малых наружных и внутренних диаметров. В качестве передатчика лазеры применяются в дальномерах, системах локации и связи.

В лазерных дальномерах используют в основном активные элементы из неидеального стекла с энергией в несколько сотен миллиджоулей при длительности импульса в десятки наносекунд. Дальность действия даль-

номеров составляет около 10 км при точности измерения в несколько метров. Основная область применения дальномеров – военная техника.

Лазерные локаторы предназначены для определения координат искусственных спутников Земли и других летающих объектов. В 1965 г. с помощью лазерного локатора было точно измерено расстояние от Земли до Луны. Лазерные системы подводной связи и локации играют важную роль в проблеме освоения Мирового океана. Лазерная локация атмосферы приобретает все большую значимость в связи с ростом остроты экологических проблем и связанным с ними стремлением сохранить чистоту окружающей среды. Такие параметры атмосферы, как температура, давление, влажность, степень загрязнения воздуха, скорость ветра и его направление, рассчитывают по интенсивности и спектру отраженного от атмосферы лазерного сигнала.

Лазерные приборы управления лучом позволяют дистанционно управлять машинами и механизмами, производящими такие виды работ, как укладка путей, проходка подземных выработок, рытье водосточных каналов и т.д. В военном деле лазерные приборы управления лучом используются для наведения ракет на малоразмерные наземные, морские и воздушные цели.

Применение лазеров в измерительной технике позволяет обеспечить максимально достигаемую в настоящее время точность. Поэтому новое определение метра, сформулированное в 1983 г., регламентирует в качестве эталонного средства излучение лазера. Применение лазеров в интерферометрах повышает точность измерений линейных перемещений, коэффициентов преломления среды, давления, температуры. При угловых измерениях погрешность может быть доведена до одной угловой секунды.

Лазерные системы записи и воспроизведения информации получили в последние годы широкое развитие. Поскольку лазерный луч можно сфокусировать в пятно диаметром несколько микрометров, на диске диаметром 100 мм размещается около 20 тыс. дорожек, на которых можно записать огромный объем информации, а затем при необходимости ее воспроизвести.

В медицинской практике, прежде всего в хирургии, офтальмологии, дерматологии, стоматологии и других областях, применяют лазерные инструменты. Механизм взаимодействия лазерного излучения с биологическими объектами еще не до конца изучен, но можно утверждать, что имеют место как тепловые воздействия, так и резонансные взаимодействия светового луча с клетками тканей.

Лазерная хирургия является бесконтактной, стерильной, локальной, дает быстрое заживление рассеченной ткани и хорошие косметические результаты. При правильно выбранной плотности мощности лазерного излучения живая ткань расскалывается с минимальной потерей крови, поскольку происходит ее коагуляция. Недостатком лазерной хирургии является труд-

ность регулирования глубины реза. Тем не менее использование «лазерного скальпеля» для резки органов специальности расценивают как крупное достижение в области хирургии.

В офтальмологии лазерный луч используют для разрушения опухолевых клеток. В офтальмологии с помощью лазера производят приварку сетчатки глаза, сварку сосудов глазной сосудистой оболочки. В дерматологии с помощью лазерного излучения лечат тяжелые и хронические заболевания кожи, в том числе безболезненно выводят татуировки. В стоматологии лазерное излучение является наиболее эффективным физиотерапевтическим средством лечения пародонтита и заболеваний слизистой оболочки полости рта.

Таким образом, лазеры из исследовательских лабораторий все больше перемещаются в технику, медицину, сельское хозяйство и другие области деятельности человека, в том числе в военную технику.

11.4. СВЧ излучение

Современное существование человечества нельзя представить без радиоэлектронной техники, которая использует энергию электромагнитного излучения. В число генераторов искусственного излучения входят системы навигации и радиолокации, радиоастрономия и радиоспектроскопия, сотовая и спутниковая связь, радиотехнические приборы и установки, бытовая и медицинская радиоэлектронная аппаратура и др. В подобных технических системах используется энергия электромагнитных волн сверхвысоких частот (СВЧ), охватывающая полосу радиочастот от 3 до 30 ГГц (нижегда СВЧ-диапазон трактуют более широко – как область радиочастот от 300 МГц до 300 ГГц, охватывающую дециметровые, сантиметровые и миллиметровые волны, см. табл. 11.2).

При эксплуатации радиотехнических систем, работающих в СВЧ диапазоне, возникают проблемы электромагнитной безопасности. Повышенные уровни электромагнитных излучений оказывают отрицательное влияние на биологические объекты, в частности на организм человека. Без обеспечения генетически безопасного уровня электромагнитного излучения и при несоблюдении требований санитарно-гигиенических норм безопасности такая техника вредна для здоровья людей. Государственные стандарты по нормированию допустимых уровней воздействия электромагнитных полей входят в группу Системы стандартов безопасности труда – комплекс стандартов, содержащих требования, нормы и правила, направленные на обеспечение безопасности, сохранения здоровья и работоспособности человека в процессе труда. Государственные стандарты России в области электромагнитной безопасности приведены в табл. 11.4.

Таблица 11.4. Государственные стандарты РФ по электромагнитной безопасности

Обозначение	Назначение
ГОСТ 12.1.006-84 (СТ СЭВ 580-86)	Электромагнитные поля радиочастот. Допустимые уровни на рабочих местах и требования к проведению контроля
ГОСТ 12.1.002-84	Электрические поля промышленной частоты. Допустимые уровни напряженности и требования к проведению контроля
ГОСТ 12.1.045-84	Электростатические поля. Допустимые уровни на рабочих местах и требования к проведению контроля

Не менее важной для эффективного функционирования технических устройств в диапазоне СВЧ является проблема устранения помех. Во многих случаях поля, создаваемые излучателями СВЧ-энергии, необходимо локализовать в определенном объеме с целью исключения или ослабления их воздействия на соседние чувствительные элементы радиоаппаратуры. Эффективный способ, который позволяет обеспечить требования электромагнитной безопасности, а также снизить до приемлемого уровня естественные и искусственные помехи при работе радиоэлектронных систем, основан на применении экранирующих и радиопоглощающих материалов и покрытий. Последние являются также эффективным средством снижения радиолокационной заметности объектов военной техники (самолетов, кораблей, ракет, наземного стационарного и мобильного оборудования и т.д.). В частности, использование радиопоглощающих материалов (РПМ) и электромагнитных экранов (ЭМЭ) на их основе существенно расширяет возможности технологий *Stealth* (Stealth), направленных на создание объектов с малой заметностью для радиолокационных и акустических средств разведки.

11.4.1. Механизмы поглощения СВЧ излучения

СВЧ-радиоволны при взаимодействии с поверхностью конденсированного тела частично отражаются, частично поглощаются. Основная задача РПМ – эффективно поглощать и как можно меньше отражать СВЧ излучение. Поглощение электромагнитной энергии радиоволнами происходит вследствие присутствия РПМ диэлектрических и магнитных потерь, а также в результате ее перехода в другие виды энергии, в частности в тепловую. Наиболее информативными характеристиками реакции среды на воздействие внешнего электромагнитного поля являются частотные дисперсии комплексных величин диэлектрической и магнитной проницаемостей

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega), \quad \mu(\omega) = \mu'(\omega) + i\mu''(\omega),$$

а также тангенсов углов диэлектрических и магнитных потерь

$$\operatorname{tg}\delta_{\epsilon}(\omega) = \epsilon''(\omega)/\epsilon'(\omega), \quad \operatorname{tg}\delta_{\mu}(\omega) = \mu''(\omega)/\mu'(\omega).$$

где $\omega = 2\pi\nu$ – круговая частота; ϵ и μ – диэлектрическая и магнитная проницаемости материала; ϵ' и μ' – действительные части, ϵ'' и μ'' – мнимые части проницаемостей.

Поглощение энергии электромагнитной волны, падающей на РИМ, обусловлено джоулевыми потерями, ферромагнитным резонансом, ионизированностью поляризации и намагничивания, вихревыми токами. На рис. 11.38 показана схема, иллюстрирующая физические механизмы взаимодействия СВЧ излучения с композитом РИМ.



Рис. 11.38. Взаимодействие СВЧ излучения и композитов РИМ

Джоулевы потери вызваны омической проводимостью компонентов материала. Они равны работе Q , затрачиваемой электрическим полем волны на перемещение носителей заряда. Мощность джоулевых потерь q (т.е. энергия поля, теряемая в единицу времени в единице объема материала) в переменных полях зависит от удельной электропроводности материала γ и напряженности E внешнего поля:

$$q(\omega) = \gamma(\omega) |E(\omega)|^2 / 2.$$

Работу Q определяют, интегрируя $q(\omega)$ по всему спектру частот электромагнитного излучения. Тангенс угла диэлектрических потерь зависит от проводимости материала и связан с электрическими параметрами среды и поля уравнением

$$\operatorname{tg} \delta = \gamma / (\omega \epsilon_0 \epsilon') = j / (dD/dt),$$

где ϵ_0 – электрическая постоянная (диэлектрическая проницаемость вакуума); j – плотность тока проводимости; D – индукция электрического поля; dD/dt – плотность тока смещения.

Ферромагнитный резонанс (ФМР) – резонансное поглощение энергии электромагнитных волн ферромагнетиками, характерное для ферромагнетиков. Поглощение энергии при ФМР происходит в результате взаимодействия переменного поля с суммарными магнитными моментами микроскопических (содержащих большое число атомов) объемов вещества. Колебания намагниченности, происходящие при ФМР, определяются прецессией (вращением) векторов намагниченности доменов (см. 10.4). Вместе с тем в СВЧ-диапазоне может существовать область дисперсии (отклонения от среднего) магнитной проницаемости РИМ, обусловленная смещением доменных границ под действием внешнего электромагнитного поля. При наличии в РИМ многодоменных структур под действием размагничивающих факторов образуется широкая частотная полоса магнитных потерь, обусловленная различной ориентацией доменов относительно направления вектора напряженности H внешнего поля.

Потери, обусловленные *инверсионностью поляризации* и *намагничиваемости*, наблюдаются в диэлектрических и магнитных средах. Векторы напряженности электрической и магнитной составляющих переменного электромагнитного поля изменяются, как правило, по гармоничному закону:

$$E = E_0 \cos(\omega t), \quad H = H_0 \cos(\omega t).$$

Колебания векторов электрической D и магнитной B индукции поля, с которыми связана поляризация и намагниченность материала (см. 9.2 и 10.1), отстают по фазе от векторов E и H :

$$D = D_0 \cos(\omega t - \delta_e), \quad B = B_0 \cos(\omega t - \delta_m).$$

Наличие разностей фаз (δ_e и δ_m) приводит к диэлектрическим ($\operatorname{tg} \delta_e$) и магнитным ($\operatorname{tg} \delta_m$) потерям, т. е. к поглощению энергии электромагнитного поля. Явления инверсионности поляризации и намагничивания (магнитная вязкость) имеют релаксационную природу.

Вихревые индукционные токи (токи Фуко) возникают в сплошных проводящих телах при изменении во времени магнитного поля. Они названы по имени Ж. Фуко (J. Foucault) – французского физика, который в 1955 г. обнаружил нагревание магнитных сердечников в переменном магнитном поле и объяснил этот эффект возбуждением индукционных токов. Токи Фуко и сопряженные с ними поля «вытесняются» из толщи проводника и локализуются в его поверхностном слое (скин-слое). Его толщина

$$\delta^2 = 2\alpha / (\mu_0 \sigma \omega),$$

где α – безразмерный коэффициент, зависящий от формы поверхности проводника; μ_0 – магнитная постоянная; μ и γ – магнитная проницаемость и проводимость среды; ω – частота магнитного поля. Токи Фуко сопровождаются превращением энергии электромагнитного поля в тепло. Вихревые токи в композитных ПИМ могут быть обусловлены тремя составляющими: микровихревыми токами в частицах электропроводящих и магнитных наполнителей; вихревыми токами в отдельных структурных элементах композита; микротоками Фуко, обусловленными проводимостью всего композитного образца. Потери на вихревые токи в частности зависят от их магнитной структуры, в частности от того, являются ли они однодоменными или многодоменными. В последних имеет место особый вид вихревых токов, возникающих при перемещении доменных стенок. От суммарной площади поверхности этих стенок, приходящейся на единицу объема ферромагнитного материала, зависит величина магнитных потерь.

Наряду со стремлением к повышению потерь СВЧ энергии в ПИМ при создании высокоэффективных ЭМЭ существует не менее важная проблема, состоящая в согласовании волновых сопротивлений (полюсового импеданса) поглощающего материала и «свободного пространства», в котором распространяется падающая волна, т.е. образование так называемой импедансной поверхности.

Поверхностный (полюсовый) импеданс электромагнитного поля – отношение взаимно перпендикулярных и касательных к поверхности S компонент электрического E_t и магнитного H_t полей в данной точке поверхности:

$$Z_s = E_t / H_t.$$

На поверхности идеального проводника $E_t = 0$ и $Z_s = 0$, на поверхности магнетика $H_t = 0$ и $Z_s = \infty$. На поверхности обычного проводника в случае сильного скин-эффекта

$$Z_s = (1 + i) \sqrt{\frac{\omega \mu_0 \mu}{2\gamma}},$$

где ω – частота электромагнитного поля; γ и μ – проводимость и магнитная проницаемость проводника; μ_0 – магнитная постоянная. В системе единиц СИ Z_s имеет размерность сопротивления.

Электромагнитные волны разных типов характеризуются различными полюсовыми импедансами. Так, для поперечной плоской волны, распространяющейся в изотропной среде в направлении координаты X , $Z_x =$

$\sqrt{\mu_{\text{eff}}/\epsilon_{\text{eff}}}$, где ϵ_0 и ϵ – диэлектрические проницаемости вакуума и среды. В вакууме $\mu = \epsilon = 1$ и $Z = Z_0 = \sqrt{\mu_0/\epsilon_0} = 377$ Ом (Z_0 – волновое сопротивление «свободного пространства»).

Поверхности тел с фиксированными значениями полевого impedance называются неизменяемыми поверхностями. Фактически «фиксация» impedance осуществляется, когда структура поля «под поверхностью» неизменна и определяется каким-либо свойством среды. Так, при падении волны на поверхность, хорошо поглощающей излучение конденсированной среды, волна уходит в глубину среды почти по нормали независимо от угла падения. Следовательно, «входной» impedance можно считать фиксированным и равным Z среды.

Необходимость согласования волновых сопротивлений обуславливает моделирование ЭМЭ с неоднородной структурой, обеспечивающей градиент диэлектрических и магнитных потерь в направлении распространения электромагнитной волны.

11.4.2. Материалы и экраны – поглотители СВЧ излучения

Диэлектрическим волноводными СВЧ-излучения принято считать диэлектрики с невысокой диэлектрической проницаемостью ϵ' , обладающие большими потерями ϵ'' . Простейшим природным поглотителем энергии электромагнитного излучения является вода ($\epsilon' = 81$). Именно с молекулами структурированной воды связаны многие эффекты воздействия излучения на биологические клетки и ткани.

Наиболее широкое применение в качестве диэлектрических поглотителей нашли композитные материалы на полимерном связующем, содержащие электропроводящий наполнитель – пористообразные уголь, сажа, графит, металлы, а также проводящие волокна, ткани, нити, пленки, сетки и т.д. Меняя соотношение и распределение компонентов, можно получать заданные значения ϵ' и ϵ'' . Наличие магнитной компоненты поглощения μ' позволяет расширить полосу рабочих частот, повысить затухание и уменьшить толщину ЭМЭ. В качестве магнитных наполнителей применяют порошки ферритов, карбонильного железа, никеля, сплавов Fe-Co-Ni, фермаллов и др. Связующим служат клеи, смолы, каучуки, пластмассы. Причиной высокой эффективности таких магнитодиэлектрических поглотителей являются достаточно высокие значения действительных составляющих ϵ' и μ' комплексных диэлектрической и магнитной проницаемостей. Благодаря этому толщину экрана, имеющую порядок длины электромагнитной волны в РПМ, можно уменьшить в $\sqrt{\epsilon'\mu'}$ раз, обеспечить практически полное поглощение падающего излучения за счет диэлектрических и магнитных потерь (ϵ'' и μ'') в ЭМЭ. Тонкие (1–2 мм) экраны из таких РПМ обеспечивают затухание СВЧ-излучения до 30 дБ на частотах 2–10 ГГц.

Композиты на основе сегнетоэлектриков являются высокоэффективными РПМ. Сегнетоэлектрики (в частности, сегнетокерамика) обладают очень высокой диэлектрической проницаемостью ϵ' (до 10 000), сохраняющейся в широком диапазоне частот, вплоть до частот СВЧ-диапазона. Значение мнимой составляющей ϵ'' превышает 100 во всем СВЧ-диапазоне, что обеспечивает высокое поглощение энергии излучения. Однако волею согласования частот в сегнетоэлектриках неизбежна, что не позволяет использовать их в чистом виде в качестве ЭМЭ. Поэтому применяют композитные РПМ с небольшим наполнением сегнетокерамикой. Высокоэффективны слоистые РПМ, в которых чередуются слои, содержащие ферромагнетики и сегнетоэлектрики.

В 1980–1990-х годах были разработаны *металлополи Stealth*, направленные на создание объектов военной техники с малой заметностью для оптико-электронных, радиолокационных и акустических систем обнаружения. Они базируются на использовании РПМ и ЭМЭ из них, конфигурация и структура которых оптимизированы по радиофизическим критериям. Технологии *Stealth* предусматривают:

- снижение радиолокационной заметности (РЛЗ) объекта вследствие изменения его наиболее сильно отражающих конструкций (обычные технологии *Stealth*);

- существенное снижение РЛЗ путем коренного изменения внешнего вида объекта в результате выбора минимально отражающих форм его наружной поверхности (глубокие технологии *Stealth*);

- применение конструктивных маскирующих элементов из РПМ, позволяющих обеспечить минимальный уровень отраженного электромагнитного излучения и исказить его соответствие конструкции объекта.

Принципы формирования рациональной (минимально отражающей) конструкции объекта базируются на асимметричных формулах, приближенно связывающих некоторую сложную функцию (поглощение) с более простой функцией (структура РПМ, параметры ЭМЭ) при больших или малых значениях аргумента (параметры поля). К методам коротковолновой асимптотики относят методы физической и геометрической теории дифракции. Они разработаны в 1950–1960-е годы российским ученым П.Я. Уфимцевым, работавшим в США, которого называют «крестным отцом» технологий *Stealth*.

В настоящее время разработана и находит применение на объектах, проектируемых по технологии *Stealth*, широкая гамма композитных РПМ на полимерных связующих. Они позволяют снизить удельную массу конструкций; повысить качество и упростить процесс формирования РПМ, применяя высокопроизводительные и технологичные методы переработки полимерных композитов; получать эластичные обшивки, хорошо сочетаемые с поверхностями изделий сложной формы; изменять структуру

и конфигурацию ЭМЗ, обеспечивая требуемый комплекс их эксплуатационных характеристик.

По структурно-конфигурационным признакам различают слоистые и конфигурационные ЭМЗ. Слоистые ЭМЗ – многослойные экраны с изотропной или анизотропной структурой и плоской или профилированной поверхностью. Конфигурационные ЭМЗ отличаются специальной геометрией наружной и внутренней поверхностей (в виде выступающих шипов, пирамид, конусов, отверстий и впадин различной формы), могут иметь ячеистую или сотовую структуру.

Однослойные структурно-изотропные ЭМЗ не всегда могут обеспечивать достаточно низкий коэффициент отражения электромагнитных волн в требуемом диапазоне частот, что обусловлено плохой согласованностью волнового impedance с волновым сопротивлением «свободного пространства». Указанного недостатка лишены ЭМЗ градиентного типа, обеспечивающие непрерывное (рис. 11.39, а) либо ступенчатое (рис. 11.39, б) увеличение электрических и магнитных потерь в материале экрана в направлении распространения электромагнитной волны. В экранах градиентного типа можно также свести к минимуму разность диэлектрических и магнитной проницаемостей воздуха и наполнителя на границе их раздела: $\epsilon_0 \approx \epsilon_n$.

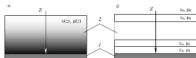


Рис. 11.39. Структурная схема однослойного (а) и многослойного (б) ЭМЗ с градиентом электрических и магнитных потерь в направлении (Z) распространения электромагнитной волны: 1 – граница раздела; 2 – РИМ; $\epsilon_0 > \epsilon_1 > \dots > \epsilon_n$; $\mu_0 > \mu_1 > \dots > \mu_n$

Влияние структурно-конфигурационных факторов на радиотехнические параметры ЭМЗ обусловлено дифракционными и интерференционными явлениями при распространении электромагнитных волн в экранах градиентного типа. Возможности минимизации коэффициента отражения ЭМЗ путем оптимизации толщины и расположения в экране функциональных слоев, а также формы и размеров частиц наполнителя в РИМ далеко не исчерпаны.

11.5. Радиоактивное излучение

Радиоактивное излучение есть результат радиоактивности – самопроизвольного (спонтанного) превращения неустойчивых атомных ядер в ядра других элементов, сопровождающегося испусканием частиц. Такие ядра

называют радионуклидами, а соответствующие им химические элементы – радиоактивными. Радиоактивными являются некоторые существующие в природе элементы (естественная радиоактивность), но большинство радионуклидов получено искусственным путем в результате ядерных реакций.

При радиоактивном распаде испускаются ядра гелия (α -частицы), электроны и позитроны (β -частицы), а также жесткое электромагнитное излучение (γ -лучи). К числу радиоактивных процессов относят также спонтанное деление тяжелых ядер, протонную радиоактивность и нейтронное излучение.

Процессы радиоактивного распада характеризуются экспоненциальным уменьшением во времени среднего числа радиоактивных ядер. Продолжительность жизни радионуклидов характеризуют периодом полураспада $T_{1/2}$ – промежутком времени, за который число радиоактивных ядер уменьшается в среднем вдвое. Радиоактивность измеряют в беккерелях (Бк): 1 Бк соответствует одному распаду в секунду. Старая единица радиоактивности – Кюри (Ки) – радиоактивность 1 г чистого радия, в котором за 1 с распадается $3,7 \cdot 10^{10}$ ядер. Это очень большая величина: $1 \text{ Ки} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Бк}$.

11.5.1. Взаимодействие с веществом

При взаимодействии радиоактивного излучения различных видов с веществом протекают следующие процессы.

α -, β - и γ -излучения – положительно заряженные ядра гелия – обладают большой ионизирующей и малой проникающей способностью. Последняя характеризует глубину проникновения частицы в вещество, или так называемый пробег. Пробег α -частицы с энергией $E = 6 \text{ МэВ}$ не превышает 10 см в воздухе, 28 мкм в алюминии, 40 мкм – в стекле и примерно 50 мкм – в мягких тканях организма человека.

Поскольку α -частица тратит свою энергию на «выбивание» электронов из атомов, что приводит к ионизации последних, эти потери ее энергии называют ионизационными потерями. Полные удельные ионизационные потери слабо зависят от состава вещества и в среднем (рис. 11.40) близки к $2 \text{ МэВ} \cdot \text{см}^2/\text{г}$. Именно они определяют ионизационный пробег тяжелых частиц в веществе:



Рис. 11.40. Полные удельные ионизационные потери энергии α -частиц в воздухе (1), алюминии (2), стекле (3)

$$R = \int_0^E dE(-dE/dx),$$

где E – кинетическая энергия частицы.

При прохождении через вещество α -частица создает в нем значительное число свободных электронов, ионизированных и возбужденных атомов, диссоциированных молекул.

Поглощение β -частиц веществом сопровождается ионизационными и радиационными потерями. При одинаковых с α -частицами значениях энергии β -частицы (например, электроны) производит ионизацию примерно в 100 раз более слабою, а пробег их значительно больше. Радиационные потери связаны с уменьшением энергии электронов за счет электромагнитного излучения, возникающего при торможении электрона в поле атомных ядер поглощающей среды. Потери на излучение растут прямо пропорционально кинетической энергии электрона и квадрату заряда ядер среды поглощения. При некоторой критической энергии E_{cp} электрона радиационные потери становятся равными ионизационным, а при $E > E_{cp}$ оказываются преобладающими. Значения E_{cp} находятся в обратной зависимости от атомного номера поглощающего вещества. Так, для алюминия с атомным номером 13 (${}_{13}\text{Al}$) $E_{cp} = 47$ МэВ, для ${}_{82}\text{Pb}$ $E_{cp} = 6,9$ МэВ. Ионизационные потери играют основную роль в поглощении β -частиц легкими поглотителями (Al, вода, воздух и др.), для которых E_{cp} составляет несколько десятков МэВ, что значительно больше энергии электрона и позитрона, образующихся при β -распаде.

Радиоактивные процессы чаще всего сопровождаются γ -излучением. Различают три процесса взаимодействия рентгеновских γ -лучей с веществом: фотоэффект, комптоновское рассеяние и образование электронно-позитронных пар. Вероятность протекания этих процессов зависит от зарядов ядер, с которыми взаимодействуют фотоны, и от энергии квантов электромагнитного излучения.

Фотоэффект, или **фотопоглощение**, состоит в том, что фотон с энергией $h\nu$ выбивает электрон из внутренней K -оболочки атома. «Вакантное» место выбитого K -электрона заполняется электроном с внешних оболочек, при этом испускается один или несколько фотонов характеристического излучения. Таким образом, при фотоэффекте в результате поглощения кванта образуется быстрый электрон и один или несколько фотонов (см. также §1.2.4).

Вероятность (сечение) фотопоглощения σ_0 сильно зависит от заряда Z ядра атома поглотителя ($\sigma_0 \sim Z^5$) и энергии γ -излучения ($\sigma_0 \sim E^{-3}$). Поэтому фотопоглощение γ -излучения существенно только для элементов с большим Z (например, для свинца, у которого $Z = 82$) и малых значений энергии E_γ , сопоставимых с энергией связи электронов в атоме. «Малость» значений E_γ определяется атомным номером вещества-поглотителя. На-

пример, в алюминии ^{13}Al фотоэффект заметно ослабляет γ -излучение при $E_\gamma < 0,05 \text{ МэВ}$, а в свинце ^{82}Pb — при $E_\gamma < 0,5 \text{ МэВ}$.

Комптоновское рассеяние (или **комpton-эффект**) — происходит при энергии γ -квантов порядка 1 МэВ. Этот вид взаимодействия излучения с веществом состоит в упругом рассеянии γ -фотонов на свободных электронах вещества (см. также 11.2.8). В результате комптоновского рассеяния высокоэнергетического фотона возникают электрон отдачи и фотон меньшей энергии (см. рис. 11.30). Вероятность комpton-эффекта (сечение рассеяния σ_c), рассчитанная на один атом, пропорциональна числу электронов в атоме, т.е. $\sigma_c \sim Z$. Комптоновское рассеяние — основной процесс взаимодействия γ -излучения с веществом при энергиях фотонов от 0,3–0,5 до 3–5 МэВ. При меньших энергиях фотонов растет вероятность фотопоглощения, при больших начинает доминировать третий процесс — образование пар.

Эффект образования электронно-позитронных пар ($e^- + e^+$) в отличие от двух рассмотренных процессов имеет энергетический порог $E_\gamma = 2m_0c^2 = 1,02 \text{ МэВ}$ (где m_0 — масса покоя электрона). При энергии фотонов $E_\gamma > E_\gamma$ под действием γ -кванта в поле ядра могут родиться частица и античастица — электрон и позитрон. Вероятность (2) эффекта образования пар ($e^- + e^+$) быстро растет с увеличением энергии фотона, а с зарядом ядра она связана соотношением $\xi \sim Z^2$. При высоких энергиях E_γ образование пар — основной процесс поглощения γ -излучения веществом, особенно тяжелыми металлами. Эффект образования пар на ядрах свинца превосходит вклад комpton-эффекта уже при $E_\gamma = 4,5 \text{ МэВ}$ (рис. 11.41), а у более легкого алюминия это происходит при $E_\gamma = 15 \text{ МэВ}$.



Рис. 11.41. Энергетическая зависимость сечений процессов фотопоглощения (σ_0), комптоновского рассеяния (σ_c) и образования электронно-позитронных пар (ξ), ведущих к ослаблению γ -излучения при прохождении через свинцовую пластину

Общий коэффициент ослабления $\sigma = \sigma_0 + \sigma_c + \xi$, являющийся сложной функцией энергии излучения и обычно дается в таблицах или изображается графически для разных веществ.

Нейтронное излучение является одним из видов радиоактивности. В зависимости от энергии нейтронов преобладают те или иные механизмы

их взаимодействия с веществом. По уровню энергии нейтроны условно разделяют на следующие группы:

холодные нейтроны ($E < 0,025$ эВ);

тепловые ($0,025 < E < 0,5$ эВ), в поглощающей среде происходит интенсивный захват холодных и тепловых нейтронов;

медленные или промежуточные ($0,5 < E < 10^5$ эВ) в основном упруго рассеиваются на ядрах или вызывают экзотермические ядерные реакции типа (n, p), (n, α), (n, β) и деление атомных ядер;

быстрые нейтроны ($E > 10^5$ эВ) способны испытывать на ядрах неупругое рассеяние и вызывать эндотермические ядерные реакции, например ($n, 2n$), (n, pn).

Для характеристики полей нейтронного облучения Международной комиссией по радиационным единицам и измерениям в 1959 г. рекомендован термин флюенс нейтронов – величина, равная числу нейтронов, падающих за данный интервал времени на единицу площади поверхности, расположенной перпендикулярно направлению распространения нейтронного излучения.

Быстрые нейтроны наиболее эффективно замедляются веществом с малым атомным номером (парафин, вода, парафин, бетон и др.). Для поглощения тепловых нейтронов используют материалы, обладающие большим сечением захвата. Это материалы, в состав которых входят бор и кадмий: борная сталь, борный графит, сплав кадмия со свинцом и др. Представление о защитном действии материалов и сооружений от ионизирующих излучений дает табл. 11.5.

Таблица 11.5. Ослабление нейтронного излучения различными материалами

Материал, сред.	Толщина слоя, см, ослабляющего излучение в 10 раз	
	улучшенное	нейтроны
Бетон	10	12
Вода	23	3
Грунт	14	12
Дерево	30	10
Свинец	2	9
Сталь	3	5
Сооружение		Во сколько раз ослабляется излучение
Стандартное убежище		Практически полностью
Деревянный дом		4–10
Камennyй дом		10–50
Погребы и подвалы деревянных домов		5–500
Землянки (слой земли 0,6–0,9 м)		200–300

11.5.2. Дозы

Сразу после открытия радиоактивности обнаружилось, что иметь с ней дело небезопасно. Однако определить степень опасности и найти количественные критерии, которые ее характеризуют, оказалось нелегко. Для различных видов радиоактивного излучения и различных механизмов их взаимодействия с веществом предложено несколько удачных показателей (доз), характеризующих степень воздействия ионизирующего излучения на вещество, в том числе на ткани живых организмов.

Поглощенная доза (D) – энергия ионизирующего излучения, поглощенная облучаемым веществом и рассчитанная на единицу его массы. Поглощенная энергия расходуется на нагрев вещества и физико-химические превращения в нем. Величина дозы зависит от вида излучения, энергии его частиц, плотности их потока и от состава облучаемого вещества. При прочих равных условиях доза тем больше, чем больше время облучения, т.е. доза накапливается со временем. Доза, отнесенная к единице времени называется мощностью дозы. Она характеризует скорость накопления дозы и может увеличиваться или уменьшаться со временем. Единица поглощенной дозы в системе СИ – грей (Гр): $1 \text{ Гр} = 1 \text{ Дж/кг}$. Ранее использовалась внесистемная единица дозы – рад (radiation absorbed dose): $1 \text{ рад} = 10^{-2} \text{ Гр}$. Мощность дозы измеряют в Гр/с, Гр/ч и т.д.

Экспозиционная доза (D_x) – это мера ионизационного действия рентгеновского и γ -излучения в воздухе. Она определяется как отношение суммарного заряда ионов одного знака ΣQ , созданных в воздухе, при полном торможении вторичных электронов и позитронов, образующихся в элементарном объеме, к массе воздуха Δm в этом объеме:

$$D_x = \Sigma Q / \Delta m.$$

Для оценки экспозиционной дозы применяют простой физический метод – измерение суммарного заряда ионов, образовавшихся в воздушной ионизационной камере под действием излучения. Единица экспозиционной дозы в системе СИ – Ку/кг. Устаревшей внесистемной единицей является рентген: $1 \text{ Р} = 2,58 \cdot 10^{-4} \text{ Ку/кг}$. Она получила такое название по имени немецкого физика лауреата Нобелевской премии В. Рентгена (W. Röntgen), открывшего в 1895 г. рентгеновские лучи. Уровень радиации оценивают по мощности экспозиционной дозы (доза за определенный промежуток времени), например 1 мР/с. В системе СИ мощность экспозиционной дозы измеряют в А/кг, мА/кг и т.д.

При облучении живых организмов, в частности человека, возникают биологические эффекты, величина которых при одной и той же поглощенной дозе различна для разных видов излучения. Поэтому значение поглощенной дозы недостаточно для оценки радиационной опасности, угрожающей человеку. Принято сравнивать биологические эффекты, вызы-

ваемые любыми ионизирующими излучениями, с эффектами от рентгеновского и γ -излучения. Коэффициент, показывающий во сколько раз при одинаковой поглощенной дозе радиационная опасность в случае облучения человека данным видом облучения выше, чем в случае рентгеновского излучения, называют коэффициентом качества излучения (K). Для рентгеновского и γ -излучения $K = 1$. Для α -частиц $K = 20$, т.е. они в 20 раз опаснее при попадании внутрь организма, чем γ -излучение. Коэффициент качества может быть разным для различных энергий одного и того же вида излучения. Так, наиболее разрушительное действие на клетки живого организма оказывают нейтроны с энергией от 100 кэВ до 2 МэВ, для них $K = 20$. Для нейтронов с энергией меньше 10 кэВ и больше 20 МэВ $K = 5$. Значения коэффициентов K регламентированы по отношению к человеку и установлены международными соглашениями на основании медико-биологических данных.

Эквивалентная доза (H) – это произведение поглощенной дозы на коэффициент качества излучения: $H = DK$. Единица эквивалентной дозы в системе СИ – зиверт (Зв): 1 Зв = 1 Дж/кг. В практике работы с излучениями используют кратные доли этой величины: мЗв и кЗв. Существует внесистемная единица эквивалентной дозы – бэр (биологический эквивалент рад). Эквивалентная доза 1 бэр соответствует поглощенной дозе 1 рад при $K = 1$. Соотношение между единицами эквивалентной дозы: 1 Зв = 100 бэр. При воздействии на организм нескольких видов излучения эквивалентная доза $H = \sum K_i D_i$. Эквивалентная доза 4–5 Зв, полученная человеком за короткое время при общем облучении тела, может привести к смертельному исходу, однако такая же доза, полученная в течение жизни, не приводит к видимым изменениям в организме.

Мощность эквивалентной дозы 50 мЗв в год считается допустимой при профессиональном облучении в течение 50 лет без опасности как для здоровья самого человека, так и для последующих поколений. Эквивалентные дозы, применяемые в терапевтических целях при местном облучении отдельных органов или тканей, могут составлять десятки зиверта.

Различные органы и биологические ткани имеют разную чувствительность к излучению. Для одной и той же дозы в поле одного и того же излучения радиологический эффект зависит от распределения дозы по органам и тканям. Поэтому мерой неблагоприятных последствий облучения считают эффективную эквивалентную дозу:

$$H_e = \sum W_i H_i,$$

где H_i – эквивалентная доза в i -м органе или ткани; W_i – коэффициент, определяющий вклад данного органа или ткани в неблагоприятные послед-

вия для организма при его равномерном облучении: $\sum W_i = 1$ (табл. 11.6). Эффективная эквивалентная доза отражает суммарный эффект облучения для всего организма.

Таблица 11.6. Значения W_i для различных органов и тканей, рекомендованные Международной комиссией по радиологической защите

Ткань или орган	W_i	Ткань или орган	W_i
Гонимы (половые железы)	0,25	Шитовидная железа	0,05
Молочные железы	0,15	Костная ткань	0,05
Красный костный мозг	0,12	Кожа	0,01
Легкие	0,12	Остаточное	0,15
Желудок	0,12		

Основную часть облучения населения земного шара получает от естественных источников радиации (табл. 11.7). От технологических источников (атомная энергетика, последствия ядерных взрывов, медицинская диагностика, бытовые приборы и др.) доза примерно в 5–6 раз меньше.

Таблица 11.7. Средние годовые эквивалентные дозы облучения от естественных источников радиации, мЗв/год

Источник излучения	Доза
Космическое	0,37
Радионуклиды земной коры	
калий-40	0,33
рад. уран-238	1,34
рад. торий-232	0,36
Полная доза естественного фона	2,4

11.5.3. Модифицирование материалов

В науке и технике радиоактивные излучения используют для придания материалам нужных свойств путем их дозированного облучения.

Радиационные дефекты (см. 3.1.7) способны изменить физико-механические свойства материалов. В металлах можно изменить удельное электрическое сопротивление ρ и пластичность. Так, у меди, алюминия, золота, никеля, платины и некоторых других металлов, подвергнутых радиационному облучению, удвоение ρ происходит при концентрации вакансий и междоузлий – 1% от концентрации атомов. После длительного облучения (например, нейтронами) металлы упрочняются, а некоторые переходные металлы с объемно-центрированной решеткой приобретают повышенную хрупкость при низких температурах.

В поле ионизирующих излучений увеличиваются объемы образцов из металлов и сплавов. Этот эффект называется *радиационным распуханием* и является следствием взаимодействия междуузловых атомов с дислокациями и объединения избыточных вакансий в поры. Облучение сплавов часто приводит к значительно большему, чем в случае чистых металлов, изменению физических свойств. Накопление радиационных дефектов изменяет степень упорядоченности структуры сплавов и ускоряет фазовые переходы.

Полупроводники имеют наибольшую чувствительность к радиации. Радиационные дефекты создают в запрещенной зоне полупроводника разрешенные состояния, что приводит к энергетическому перераспределению носителей заряда и интенсифицирует процессы рекомбинации. В результате время жизни неравновесных носителей изменяется даже при незначительных дозах облучения. В меньшей степени, чем у металлов, изменяется удельное электрическое сопротивление полупроводников, происходит изменение их оптических и фотоэлектрических свойств. Для оптических свойств характерно появление новых областей поглощения в различных спектральных областях – образование *дефектного* осмоса. Облучение специфически влияет на поверхностный слой твердых тел, изменяя его физико-химические свойства, например кинетику окисления и адсорбции.

Радиационное облучение иногда используют в качестве источника энергии при отжиге полупроводников (*радиационный отжиг*). Механизмы радиационного отжига реализуются как при повышении температуры облучаемого образца (радиационный отжиг), так и за счет реакций взаимодействия рожденных компонентов пар Френкеля с ранее образовавшимися радиационными дефектами. Примером радиационного отжига является стимулированная нейтронным пучком целевая кристаллизация, в процессе которой аморфный слой, образовавшийся в кристаллических полупроводниках в результате нейтронной бомбардировки, вновь кристаллизуется при продолжении облучения. В табл. 11.8 приведены минимальные уровни облучения, вызывающие заметные (20–30%) изменения показателей свойств неорганических материалов

Таблица 11.8. Минимально достижимые дозы облучения материалов

Материал	γ -Излучение, Гр	Флюенс нейтронов, cm^{-2}
Стекло	$5 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^{17}$
Керамика	–	$(1-5) \cdot 10^{20}$
Железо	–	$2 \cdot 10^{13} - 3 \cdot 10^{18}$
Сталь конструкционная	–	10^{19}
Бетон	–	$(1-5) \cdot 10^{20}$
Si (кремниевые транзисторы)	$10^3 - 10^5$	$3 \cdot 10^{17} - 10^{18}$
Ge (германиевые транзисторы)	$10^3 - 10^5$	$4 \cdot 10^{17} - 10^{18}$

Облучение полимеров сопровождается разрывом макромолекул и образованием химически активных радикалов, взаимодействующих между собой и с кислородом воздуха. По физическим механизмам и результатам взаимодействия с ионизирующим излучением полимерные материалы разделяют на две группы: *сшивающиеся* и *деструктурирующие*. У первых относительная молекулярная масса при облучении возрастает, у вторых уменьшается. Обычно сшивание и деструкция протекают одновременно, но соотношение скоростей этих процессов существенно зависит от химической структуры полимера, строения его надмолекулярных образований и условий облучения. Поэтому точнее говорить о преимущественно сшивающихся и преимущественно деструктурирующих полимерах.

Существуют эмпирические правила (они приближительны, возможны исключения), с помощью которых определяют склонность полимера к сшиванию или деструкции. Так, при облучении карбоновых полимеров, соответствующих формуле $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$, преобладает сшивание, а при формуле $(-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}-)_n$ – деструкция.

Радиационное сшивание полимеров – образование под действием ионизирующего излучения поперечных химических связей между макромолекулами, приводящее к возникновению в полимере пространственной сетки. В результате сшивания в полимере образуется нерастворимая фракция. Она называется *гель-фракцией*, а фаза, соответствующая началу гелеобразования, – *гель-точкой*. Как правило, дозы гелеобразования составляют несколько десятков килотрей. По массе *гель-фракции* оценивают степень радиационного сшивания полимера. Эффективность радиационного сшивания оценивают *радиационно-химическим выходом* G_s – числом поперечных связей, образующихся в молекуле полимера при поглощении энергии излучения 100 эВ. Для большинства способных к сшиванию полимеров значение G_s составляет 1–4.

Радиационное сшивание полимеров осуществляют обычно облучением быстрыми электронами, рентгеновскими или γ -лучами. В отличие от других способов сшивания для радиоактивного сшивания полимеров не нужен «вещественный» сшивающий агент. Это позволяет целенаправленно улучшать выбранный комплекс свойств материала (диэлектрические, физико-механические и др.). Наиболее широко применяют радиационное сшивание полиэтилена, например, для получения теплоустойливой электроизоляции, химически стойкого упаковочного материала, для повышения износостойкости и др. При деформировании сшитого полиэтилена, поливинилденфторида и других частично кристаллических полимеров пространственная сетка испытывает напряжения, под действием которых система поперечных связей стремится к возврату в равновесное состояние. Это возможно при ликвидации ограничивающего действия кристаллических областей, т.е. при нагревании полимера до температуры плавления. Такое явление (*эффект «памяти»*) используют для изготов-

ления (например, из полиэтилена) термоусаживающихся пленок, трубок, листов.

Радиационная деструкция полимеров – разрыв макромолекул под действием ионизирующего излучения, приводящий к снижению молекулярной массы полимера. Количественно радиационную деструкцию характеризуют радиационно-химическим выходом G_d – числом разрывов макромолекулы, вызываемых поглощением энергии излучения 100 эВ. К сильно деструктурирующим полимерам относят политетрафторэтилен ($G_d = 5,5$), полинобутилен ($\sim 5,5$), полиметилметакрилат (1,4–1,8), целлюлозу (>10). Слабее деструктурируют полиэтилен ($\sim 1,0$ –1,5), полипропилен ($\sim 0,8$), полистирол ($\sim 0,01$).

Если радиационная деструкция протекает одновременно с радиационным сшиванием, характеризующимся радиационно-химическим выходом G_s , то результирующее изменение молекулярной массы или степени сшивания определяется соотношением между G_s и G_d . Радиационная деструкция, как правило, сильно преобладает над радиационным сшиванием в полимере, в главной цепи которых имеются периодически чередующиеся углеродные атомы, не связанные с атомами водорода. В некоторых полимерах даже значительная радиационная деструкция намного перекрывается или компенсируется сшиванием: например, для полиэтилена $G_s = 1,5$ и $G_d = 4$, для полипропилена $G_s = G_d = 0,8$. Значение G_d несколько увеличивается с повышением температуры и может зависеть от состава окружающей среды. Облучение полимера в присутствии кислорода в ряде случаев резко ускоряет радиационную деструкцию (так называемая радиационно-окислительная деструкция). Такая деструкция характерна для фторосодержащих полимеров.

Некоторые общие закономерности радиационных изменений механических свойств полимерных материалов состоят в следующем. С ростом дозы облучения монотонно уменьшаются разрушающее напряжение при растяжении σ_r и относительное удлинение ϵ_r . В то же время облучение может не влиять на модуль упругости, а в некоторых случаях способствует его увеличению. Модуль упругости облученного полимера, рассчитанный на основе кинетической теории высокоэластичности:

$$E = 3\rho R T \frac{\ln w}{M(w-1)},$$

где ρ – плотность полимера; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; M – средняя молекулярная масса; w – содержание гель-фракции.

Изменение механических свойств преимущественно сшивающихся полимеров с ростом дозы неоднозначно. Так, σ_r полиэтилена увеличивается примерно на 40% с ростом дозы до 0,1–0,2 МГр, а затем уменьшается.

Наиболее общим является следующий характер зависимости $\sigma_p(D)$: до определенной дозы значения σ_p не изменяются, а затем монотонно падают. Относительное удлинение ϵ_p с ростом поглощенной дозы обычно монотонно уменьшается. Увеличение температуры полимера при облучении ведет к снижению σ_p и ϵ_p . В то же время радиационное облучение в сочетании с другими воздействиями (понижение температуры, механической нагрузки, электрического поля, освещения) позволяет направленно регулировать свойства полимерных материалов. Влияние облучения на механическую прочность полимеров характеризует табл. 11.9.

В заключение отметим, что совокупность методов создания материалов, устойчивых к облучению, а также придания материалам нужных свойств под действием облучения составляет предмет радиационной материаловедения. Примерами применения технологических процессов, основанных на использовании радиационных эффектов, являются повышение коррозионной стойкости металлов под влиянием ионной имплантации, деформационное упрочнение облученных поликристаллов, ускоренная полимеризация полимеров, нейтронное легирование полупроводников и др.

Таблица 11.9. Дозы γ -облучения, вызывающие увеличение σ_p полимерных материалов на 20–30%

Резинопластики	Доза, МЭр
Фенольный смола, наполненная стекловолокном	20–100
Фенольный смола, наполненная асбестом	1–30
Полиэфир, наполненный стекловолокном	10–30
Эпоксидная смола	1–20
Полиэфирная смола	0,001–0,01
Силиконовые клеи	1–5
Термопласты	Доза, МЭр
Полиэтилен	5–50
Поливинилхлорид	1–10
Полипропилен	0,1–1
Полиэтиленгликоль	0,005–0,01
Акрилнитрил	0,1–0,3
Натуральный каучук	0,005–0,1
Полиуретан	0,1–1
Тетрафторэтилен	0,001–0,005
Эластомеры	Доза, МЭр
Натуральный каучук	0,05–0,5
Полиуретановые клеи	0,01–0,3
Акриловые эластомеры	0,01–0,7
Крепленые радиационные эластомеры	0,01–0,1
Бутиловые эластомеры	0,01–0,3

11.6. Звук

Звук – это механические колебания (упругие волны), распространяющиеся в газообразной или конденсированной среде. В зависимости от частоты колебаний ν звук подразделяют на слышимый звук ($\nu = 16$ Гц – 20 кГц), способный вызывать звуковые ощущения при воздействии на орган слуха человека, инфразвук ($\nu < 16$ Гц), ультразвук ($\nu = 20$ кГц – 1 ГГц) и гиперзвук ($\nu > 1$ ГГц).

11.6.1. Упругие волны

Упругие волны – это механические возмущения (деформации), распространяющиеся в упругих средах. При распространении упругой волны в среде возникают механические деформации сжатия и сдвига, которые переносятся волной из одной точки среды в другую. Это сопровождается переносом энергии упругой деформации в отсутствие потока вещества. Гармоническая упругая волна характеризуется амплитудой колебательного смещения частиц среды и его направлением, колебательной скоростью и частотой колебаний частиц, длиной волны, фазовой и групповой скоростями, а также законом распределения смещений и напряжений по фронту волны.

В жидкостях и газах, которые обладают упругостью объема, но не обладают упругостью формы, могут распространяться лишь продольные волны разрежения-сжатия, в которых частицы среды колеблются вдоль направления распространения волны. Фазовая скорость волн $c_l = \sqrt{K/\rho}$, где K – модуль всестороннего сжатия, ρ – плотность среды.

В однородной и изотропной твердой среде могут распространяться волны двух типов – продольные и поперечные (сдвиговые). В продольных волнах движение частиц происходит параллельно направлению распространения волны, а деформация представляет собой комбинацию всестороннего сжатия (растяжения) и сдвига. В сдвиговых волнах частицы среды перемещаются перпендикулярно направлению распространения волны, а деформация среды является чистым сдвигом. Фазовая скорость продольных волн в твердом теле $c_l = \sqrt{\left(K + \frac{4}{3}G\right)/\rho}$, сдвиговых $c_t = \sqrt{G/\rho}$, где

G – модуль сдвига.

В анизотропных средах (кристаллах) свойства упругих волн зависят от типа кристалла и направления распространения волны. В частности, чисто продольные и чисто сдвиговые волны могут распространяться в кристаллах только определенной симметрии и по определенным направлениям, совпадающим, как правило, с направлениями кристаллографических осей. В любом направлении по кристаллу всегда распространяются три волны с разными скоростями: одна квазипродольная и две квазипоперечные, в ко-

торы преобладают соответственно продольные или поперечные смещения.

В любой упругой среде из-за внутреннего трения и теплопроводности распространение упругой волны сопровождается поглощением ее энергии.

Поглощение звука – явление необратимого перехода энергии звуковой волны в другие виды энергии, в частности в теплоту. Поглощение звука характеризуют коэффициентом поглощения α , представляющим собой обратную величину расстояния, на котором амплитуда звуковой волны уменьшается в $e = 2,718$ раз. Коэффициент α выражают в см^{-1} (м^{-1}) или в децибелах на 1 м ($1 \text{ дБ/м} = 0,115 \text{ м}^{-1}$). Поглощение звука характеризуют также коэффициентом потерь $s = \alpha\lambda/2\pi$ (где λ – длина волны звука) или добротностью $Q = 1/s$. Величину $\delta = \alpha\lambda$ называют логарифмическим декрементом затухания. Она является количественной характеристикой быстроты затухания колебаний.

В жидкостях поглощение звука в основном определяется ее вязкостью, а вклад теплопроводности пренебрежимо мал. В большинстве жидкостей на поглощение звука существенно влияют релаксационные процессы, т.е. внутренние процессы восстановления термодинамического равновесия, нарушаемого сжатиями и разрежениями жидкости в звуковой волне. Частота релаксации в жидкостях, т.е. величина, обратная времени релаксации ($\omega_r = 1/\tau$), как правило, очень велика, и область релаксации лежит в диапазоне высоких (ультразвуковых и гиперзвуковых) частот. Поглощение звука обычно сильно зависит от температуры жидкости (рис. 11.42) и наличия в ней примесей.

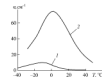


Рис. 11.42. Зависимость коэффициента поглощения звука жидкостей (температура) от температуры и частоты (МГц):
 $f = 3,2 - 22$

В твердых телах поглощение звука определяется в основном внутренним трением и теплопроводностью среды, а на высоких частотах и при низких температурах – процессами взаимодействия звуковых волн с внутренними возбуждениями в твердом теле (фононами, электронами проводимости, спиновыми волнами и др.). Величина поглощения звука в твердом теле зависит от его кристаллического состояния (в монокристаллах и обычно меньше, чем в поликристаллах), от наличия дефектов (примесей, дислокаций и др.), от предварительной обработки образца (ковка, прокатка, отжиг и т.д.). Нелинейное взаимодействие звуковой волны и тепловых колебаний кристаллической решетки называют «решеточным» или «фононным» поглощением звука. Звуковая волна, представляющая собой когерентный пучок фононов, нарушает равновесие распределения тепловых

фононов в кристалле и приводит к диссипации энергии. Этот механизм имеет релаксационную природу, и роль времени релаксации играет время жизни фонона $\tau = l/c = 3\kappa l / (c_p c^2)$, где l – длина свободного пробега фонона, c – скорость звука, κ – коэффициент теплопроводности, c_p – теплоемкость кристалла при постоянном объеме. Коэффициент поглощения звука

$$\alpha = 1,3c_p T \gamma^2 \frac{\omega^2 \tau}{\rho c^3 (1 + \omega^2 \tau^2)},$$

где γ – постоянная Грюнрайzen (Э. Грюнрайzen, E. Gruneisen – немецкий физик); T – абсолютная температура; ρ – плотность кристалла; ω – круговая частота звуковой волны.

Решеточное поглощение звука является основным механизмом поглощения в чистых бездислокационных кристаллах диэлектриков. Такие кристаллы могут обладать весьма высоким коэффициентом поглощения звука. Самое сильное поглощение звука при комнатных температурах обнаружено в некоторых кристаллических диэлектриках при $\nu = 9$ ГГц: в минералах топаз и берил $\alpha \sim 15$ дБ/см, в железонитриевом гранате $\alpha \sim 25$ дБ/см. В металлах и полупроводниках поглощение звука всегда больше, чем в диэлектриках, из-за дополнительного поглощения, связанного с взаимодействием звука и электронов проводимости. С ростом температуры поглощение звука, как правило, увеличивается (рис. 11.43). Наличие неоднородностей в твердом теле также приводит к росту поглощения звука. В пористых и волокнистых материалах поглощение звука велико, что позволяет применять их для звукопоглощения и звукоизоляции.



Рис. 11.43. Зависимость α в монокристалле Al_2O_3 от температуры для ультразвуковых волн с частотой 1 ГГц: 1 – диалюцит; 2 – кварц

Диапазон частот упругих волн простирается от малых долей герц до 10^{13} Гц. В последнем случае длины упругих волн становятся сравнимыми с параметрами кристаллической решетки и их можно рассматривать как фононы (см. 11.6.3). Область применения упругих волн чрезвычайно широка: низкочастотные волны (инфразвук) используют в сейсмологии (ре-