

СТАБИЛЬНОСТЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК¹

Обычный метод исследования стабильности кристаллической решетки заключается в сравнении ее энергии с энергией других возможных решеток, построенных из этих же частиц. Полученные результаты² совершенно незначительны ввиду сложности и утомительности вычислений. С другой стороны, известно, что тип решетки успешно предсказывался Гольдшмидтом³ на основании сведений об атомных и ионных радиусах. Принцип, по которому строились подобные предсказания, обобщал принцип наиплотнейшей упаковки, справедливый для кристалла, построенного из атомов одного сорта. Обобщенный принцип можно (для кристалла, состоящего из атомов двух сортов) сформулировать так: наиболее стабильна та конфигурация частиц, в которой у данной частицы имеется максимальное число соседей другого сорта, расположенных на наивозможно близких расстояниях. До сих пор этот геометрический принцип не был обоснован динамикой кристаллической решетки.

Кроме упомянутого выше метода сравнений энергии при исследовании стабильности решетки можно применить метод малых колебаний.

Так как количество нормальных колебаний в кристалле практически бесконечно, то применение этого метода наталкивается на большие трудности⁴.

Разработанный автором реферируемой статьи метод заключается в следующем. Кристалл рассматривается как термодинамическая система, характеризуемая атомными координатами q_1, q_2, q_3 и т. д. (которые подчиняются статистическому распределению). Обозначим через $a_1, a_2, a_3, \dots$ молярные параметры, описывающие макроскопическое состояние кристалла. Тогда для достаточно высоких температур (статистика Больцмана) интеграл состояния запишется в форме

$$Q(a_1, a_2, \dots, T) = \int \dots \int e^{-\frac{\epsilon(q_1, p_1, q_2, \dots, a_1, a_2, \dots)}{kT}} dq_1 dp_1 dq_2 dp_2 \dots,$$

где p — сопряженные импульсы от q , T — температура, ϵ — энергия, которая должна быть функцией q, p и молярных параметров $a_1, a_2, \dots$.

Зная свободную энергию

$$A = -kT \lg Q,$$

найдем энтропию

$$S = -\frac{\partial A}{\partial T},$$

энергию

$$E = A + TS$$

и обобщенные силы

$$F_r = -\frac{\partial A}{\partial r}.$$

В качестве молярных коэффициентов приняты следующие шесть скалярных произведений:

$$\mathbf{a}_r \cdot \mathbf{a}_s = a_{rs} \quad (r, s = 1, 2, 3),$$

где $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ — осевые векторы элементарной ячейки.

Свободная энергия кристалла может быть представлена в функции a_{rs} и температуры в форме

$$A = U(a_{rs}) - kT \lg Q(a_{rs}, T),$$

где U — потенциальная энергия неколеблущейся решетки, а Q — часть интеграла состояния, зависящая от колебаний.

Обобщенные силы, соответствующие параметрам a_{rs} , суть компоненты напряжения

$$A_{rs} = -\frac{\partial A}{\partial a_{rs}};$$

они определяются внешними условиями. Например, для гидростатического сжатия ($A_{ii} = p$, $A_{ik} = 0$).

Решение последних уравнений дает равновесные значения для a_{rs} . Стабильно то решение, у которого квадратичные члены в разложении A по малым изменениям δa_{rs} от равновесных значений a_{rs}^0 положительны. Эти члены имеют вид

$$A - A^0 = \frac{1}{2} \sum_{\substack{rs \\ p\sigma}} A_{rs, p\sigma}(T) \delta a_{rs} \delta a_{p\sigma},$$

где

$$A_{rs, p\sigma} = \left(\frac{\partial^2 A}{\partial a_{rs} \partial a_{p\sigma}} \right)_0.$$

Коэффициенты $A_{rs, p\sigma}$ суть упругие постоянные, которые выражены здесь в функции от температуры.

Таким образом, новое условие равновесия представляет собой условие положительности макроскопической энергии деформации и может быть записано в форме неравенства для упругих констант.

Полученное условие равновесия применяется автором статьи для одноатомных кубических решеток. Хорошо известно, что одноатомные решетки часто встречаются в виде гранецентрированных решеток, много реже в виде объемноцентрированных и никогда в виде простой ячейки¹⁾. Принцип Гольдшмидта объясняет это обстоятельство так: в гранецентрированной ячейке возможна наиболее плотная упаковка. Автор ставит своей задачей обосновать этот принцип.

Подсчет производится в допущении центральных сил, действующих между атомами. Результат подсчета полностью подтверждает принцип Гольдшмидта.

В работе ученика Борна⁵ тот же подсчет производится при конкретных допущениях в отношении сил взаимодействия между атомами, а именно, потенциальная энергия принимается в форме

$$\Phi = u \frac{nm}{n-m} \left(-\frac{1}{m} \frac{r_0^m}{r^m} + \frac{1}{n} \frac{r_0^n}{r^n} \right),$$

причем $n > m$. (Потенциальная энергия разбита на притягивательный член, пропорциональный r^{-m} , и отталкивательный, пропорциональный r^{-n} .)

А. Китайгородский, Москва

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Born, Proc. Cambr. Phil. Soc., **36**, 160, 1940.
2. M. Born and Goepfert-Meyer, Handb. d. Physik, **24/2**, 733, 1933.
3. V. M. Goldschmidt, Fortschr. d. Mineral, **15**, 73, 1931.
4. M. Blackman, Proc. Roy. Soc., A **164**, 62, 1938; K. Herzfeld and R. H. Lydane, Rhys. Rev., **54**, 846, 1938.
5. Dhar Misra Rama, Proc. Cambr. Phil. Soc., **36**, 173, 1940.

¹⁾ Те редкие случаи, когда вещество кристаллизуется в виде простой кубической решетки, имеют место при асимметричных атомах. В этом случае допущение о центральных силах, делаемое автором, несправедливо. А. К.