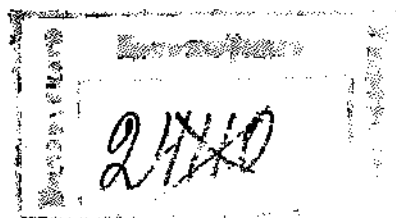


53
541
К. Ф. ГЕРЦФЕЛЬД

ТЕОРИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА



СЛТИ - ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ ОБЩЕТЕХНИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
ЛЕНИНГРАД - 1936 - МОСКВА

HANDBUCH
DER EXPERIMENTALPHYSIK

HERAUSGEGEBEN VON W. WIEN UND F. HARMS
UNTER MITARBEIT VON H. LENZ

BAND 7, 2 TEIL

GITTERTHEORIE
DER FESTEN KÖRPER

VON
DR. K. F. HERZFELD

1928

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
LEIPZIG

53
Г41

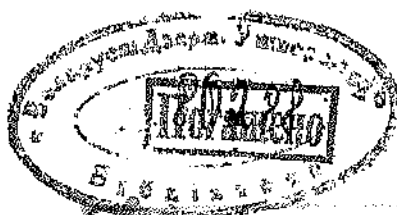
К. Ф. ГЕРЦФЕЛЬД

Пров. 1965

ПРОВЕРЕНО
1960 г.

ТЕОРИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

ПЕРЕВОД С НЕМЕЦКОГО
ПОД РЕДАКЦИЕЙ Л. Д. ИСАКОВА



~~24110~~

РЕСПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА

ПРОВЕРЕНО
1960 г.

ОНТИ • ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ ОБЩЕТЕХНИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
ЛЕНИНГРАД • 1936 • МОСКВА

ГЛАВА I

ВВЕДЕНИЕ

§ 1. Общие замечания об атомистических теориях. При теоретическом рассмотрении явлений в материальных телах целесообразно различать четыре ступени, каждая из которых ведет нас все глубже в познание явления.

На первой ступени выводятся и интегрируются формальные дифференциальные уравнения для явлений крупного масштаба при заданных макроскопических условиях. Такое положение мы имеем, например, в формальной теории упругости или в формальной термодинамике. В этих случаях необходимо знать, сверх дифференциальных уравнений, еще и численные значения входящих в них постоянных; эти численные значения не могут быть выведены на данной ступени, но их приходится брать либо из опыта, либо из одной из последующих ступеней рассмотрения.

На следующей ступени ставится задача объяснения формальных законов (дифференциальных уравнений), исходя из возможно более общих простых допущений. Это делается, например, в общей статистике по отношению к законам термодинамики. Это же делается в общей теории решеток по отношению к законам теории упругости. И на этой ступени мы еще не можем вывести числовых значений коэффициентов, а в лучшем случае получаем, сверх общих законов, о которых говорилось выше, еще численные соотношения между коэффициентами. Но зато, вообще говоря, не требуется делать больших допущений относительно свойств элементарных составных частей материи.

На третьей ступени определяются действительные числовые значения для коэффициентов, вводившихся на предыдущих ступенях рассмотрения (например, ван-дер-ваальсовских сил в термодинамике, сжимаемостей в теории упругости), с помощью определенных специализированных допущений относительно сил, причем опять-таки делаются сравнительно простые допущения относительно внутренней структуры элементарных составных частей, а необходимые числовые характеристики этих последних (величина частиц, энергия связи электронов и т. п.) берутся либо из опыта, либо из четвертой ступени.

Наконец, на четвертой ступени ставится задача вычисления свойств самих составных частей из природы элемента, т. е. из его порядкового числа.

Хотя при дедуктивном изложении, в сущности говоря, нужно было бы начинать с четвертой ступени и, исходя из нее, давать решение всех задач; однако, от такого состояния мы еще весьма далеки. Оказывается весьма целесообразным и чрезвычайно желательным рассматривать ступени всегда порознь. Если бы даже наши познания были достаточны, все же было бы весьма неуместно, например, при постройке моста начинать расчеты его прочности с теории строения атомов, хотя логически она и является истинной основой. Практически достаточно пользоваться результатами трех последних ступеней, заключающимися в формальных уравнениях и в числовых коэффициентах. Помимо этого, формальное разграничение представляет еще и ту выгоду, что мы всегда имеем перед глазами лишь необходимые предпосылки для результата, и что выводы, получаемые на одной ступени, не нарушаются изменением наших воззрений относительно следующей ступени. Когда, например, изменяются наши взгляды на строение атома (4-я ступень), то это, вообще говоря, не влияет на результаты формальной теории решеток (2-я ступень) и еще менее — на макроскопические результаты расчетов по теории упругости (1-я ступень).

§ 2. Исторический обзор. Первая попытка дать молекулярную теорию твердых тел в современном смысле слова принадлежит даламатинцу иезуиту Босковичу,¹ который в середине XVIII в. был профессором математики в Павии. Он принимал атомы за материальные точки, действующие друг на друга центральными силами. Он уже понял, что для обеспечения устойчивого равновесия на больших расстояниях должны действовать по преимуществу силы притяжения, на малых — по преимуществу силы отталкивания. Соответственно этому он дает в своей книге диаграмму взаимной потенциальной энергии двух частиц, которая совершенно подобна нашему рис. 1; она отличается лишь тем, что для более значительных расстояний он дает еще несколько максимумов и минимумов для объяснения возможности различных агрегатных состояний, так как в его время еще не было известно, что, например, в жидком и газообразном состоянии мы имеем дело не с минимумами потенциальной энергии, а с минимумами свобод-

¹ R. J. Boscovich S. J., *Theoria philosophiae naturalis redacta ad unicam legem virtutum*. Венеция, 1763.

ной энергии. Гаюи, исходя из гораздо более примитивного представления о молекулах, как системах, целиком заполняющих пространство, свел кристаллическую форму к форме этих молекул.

Следующий важный шаг в молекулярной теории кристаллов сделали в начале XIX в. основатели современной теории упругости — Коши, Навье, Пуассон, исходившие из представления о том, что твердые тела состоят из частиц, между которыми дей-

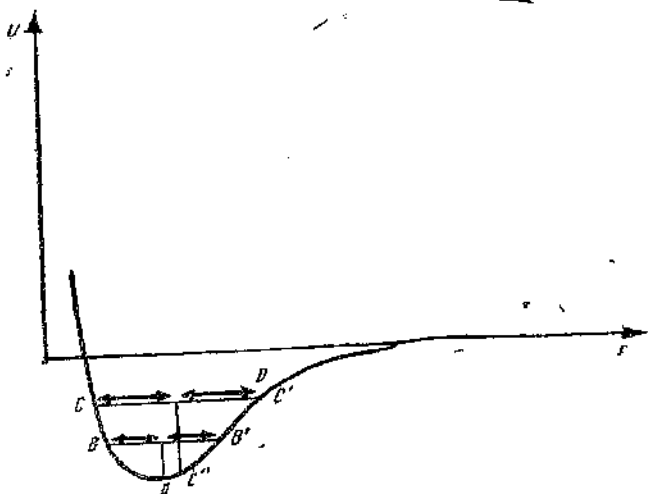


Рис. 1. Потенциальная энергия.

ствуют центральные силы. Они представляли себе взаимодействие между частицами, подобно тому как мы это сделаем в гл. II, § 2, но затем производили переход к континууму. Это соответствует упомянутой выше второй ступени; однако, представления о структуре континуума были слишком упрощенными, так что получались некоторые трудности.

Далее пытался вывести свойство кристаллов из свойств элементарных основных частей У. Томсон.¹ Он вводил весьма специализированные гипотезы, особенно для объяснения оптических свойств кристаллов по упругой теории света. Однако,

¹ W. Thomson. Baltimore lectures on molecular dynamics, 1885 (нем. пер., Leipzig. 1909).

его выводы весьма трудны для понимания и почти не оказали влияния на дальнейшее развитие теории. Тем временем Зонке, Браве, Федоров и Шенфлисс разработали систематическую теорию строения кристаллов из решеток. Из физиков Маделунг и Эйнштейн дали связь между некоторыми отдельными свойствами кристаллов, как-то: теплоемкостями и частотами остаточных лучей, на атомистической основе. Вслед за этим (1912 г. и след.) Лауэ, Фридрих и Книппинг открыли интерференцию рентгеновых лучей, а двое Брэггов детально разработали эту область, что дало нам положительные знания относительно детального строения многих кристаллов. После этого началось весьма быстрое развитие теории решеток, которым мы обязаны главным образом Борну и его ученикам, причем, еще одновременно с открытием Лауэ, Борн и Карман дали теорию теплоемкости на основе динамики решеток.

Борн дал первое изложение полученных им результатов в форме книги.¹ Второе издание² этой книги появилось также в виде статьи в *Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften* и представляет собою полное изложение работ по теории решеток, появившихся до 1923 года, но представляет известные трудности для чтения. Обзоры содержащихся в нем результатов, включая и позднейшие работы, но без математических доказательств и без больших подробностей, были даны после этого Гекманом,³ а затем Борном и Боллновом,⁴ а также и одним Борном.⁵ Предлагаемая статья дает также обзор полученных результатов, причем простейшие случаи излагаются детально, а для более сложных случаев дается лишь краткое изложение результатов. Для более глубокого изучения является безусловно необходимым пользование вышеупомянутой книгой Борна „*Atomtheorie des festen Zustandes*“; наша статья должна служить подготовкой к чтению этой книги.

¹ M. Born. *Dynamik der Kristallgitter*. Leipzig. 1915.

² M. Born. *Atomtheorie des festen Zustandes*. Leipzig. 1923; *Enz. Math. Wiss.* V, 25. 1923.

³ G. Heckmann. *Ergebn. d. exakt. Naturwiss.* 4. Berlin. 1925.

⁴ M. Born u. O. F. Bollnow. *Handb. d. Phys.* 24. Berlin. 1926. [См. также новейшее изложение: M. Born u. M. Goppert-Mayer. *Dynamische Gittertheorie der Kristalle*. *Handb. d. Phys.* 2 Aufl. 24/2, 623—794. Berlin. 1933. (Ред.)]

⁵ M. Born, *Naturwissenschaft.* 7, 136. 1919; *Der Aufbau der Materie*. Berlin. 1920; *Probleme der Atomdynamik*. Berlin, 1926.

ГЛАВА II

СТАТИКА КРИСТАЛЛОВ

§ 1. Статика простой кубической решетки. Рассмотрим простую кубическую решетку, все углы которой заняты частицами одного рода. Если сторона элементарной клетки этой кубической решетки есть r_0 , то координаты частицы будут $x = lr_0$, $y = mr_0$, $z = nr_0$. Допустим пока, что друг на друга действуют лишь соседние частицы. Допустим далее, что частицы имеют положение устойчивого равновесия в углах кубической решетки. Потенциальную энергию в этом положении равновесия обозначим через U_0 . Сместим теперь частицы из этих положений устойчивого равновесия. При этом будем обозначать смещение определенной частицы с индексами l, m, n через u_{lmn} . Эта величина есть вектор, т. е. дает направление и величину смещения. Вместо этого можно пользоваться также его тремя составляющими по координатным осям u_x, u_y, u_z . Когда мы производим любое смещение общего вида, то возникают силы. Однако, эти силы исходят лишь от соседних точек, а не от самих положений равновесия, поэтому в выражениях этих сил могут входить лишь разности смещений соседних точек, а не сами эти смещения, так как если две частицы смещены из положения равновесия одинаковым образом, то их относительное положение будет такое же, как и в положении равновесия, и потому силы обращаются в нуль. В таком случае мы можем для малых смещений написать выражение потенциальной энергии на моль в следующей форме:

$$U = U_0 + \frac{\alpha}{2} \sum_{lmn} \left\{ (u_{l+1, m, n} - u_{lmn})^2_x + (u_{l, m+1, n} - u_{lmn})^2_y + (u_{l, m, n+1} - u_{lmn})^2_z + \frac{\beta}{2} \sum_{lmn} \left\{ (u_{l+1, m, n} - u_{lmn})^2_x + (u_{l, m+1, n} - u_{lmn})^2_y + (u_{l, m, n+1} - u_{lmn})^2_z + (u_{l, m, n+1} - u_{lmn})^2_x + (u_{l, m+1, n} - u_{lmn})^2_y \right\} \right\} \quad (1)$$

Более строгое обоснование этой формы мы дадим впоследствии; однако, укажем теперь же, что здесь мы имеем дело с разложением потенциальной энергии двух частиц по степеням малых смещений. При этом члены первой степени отсутствуют, так как при смещении, равном нулю, должно иметь место устойчивое равновесие. Следующие за ними члены — квадратичные — сохраняются, а кубическими членами и членами высших порядков мы пренебрегаем ввиду их малости. Потенциальная энергия смещения для случая, когда имеется не вся решетка, а только две частицы $l=1, 2, m=n=0$, принята равной

$$\frac{\alpha}{2} (u_2 - u_1)_x^2 + \frac{\beta}{2} [(u_2 - u_1)_y^2 + (u_2 - u_1)_z^2].$$

Это выражение должно быть распространено на все пары частиц, заключающиеся в 1 см^2 , т. е. на все комбинации из l, m, n и $l+1, m, n$; $l, m+1, n$; $l, m, n+1$.

В виду того, что мы берем только $l+1$, а не берем $l-1$, каждая комбинация входит только один раз. α измеряет энергию для смещений вдоль линии, соединяющей частички (продольных), β — для смещений в перпендикулярных к ней направлениях (поперечных). Чтобы вычислить упругие величины, введем такие смещения, какие имеют место при упругих деформациях крупного масштаба, т. е. так называемые однородные деформации, наиболее общая форма которых будет:

$$\left. \begin{aligned} u_x &= u_{xx}x + u_{xy}y + u_{xz}z \\ u_y &= u_{yx}x + u_{yy}y + u_{yz}z \\ u_z &= u_{zx}x + u_{zy}y + u_{zz}z \\ u_{xy} &= u_{yx} \dots \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

(отсутствие вращения решетки в целом).

Эта деформация складывается из двух частей: во-первых, $u_{xx}x$, $u_{yy}y$, $u_{zz}z$, означающей растяжение на u_{xx} в направлении оси X , u_{yy} по оси Y и u_{zz} по оси Z ; остальная часть носит характер деформации сдвига, как легко уяснить себе для случая одного ряда точек $y=0, x=0$

$$u_x = u_{xz}z \quad u_y = u_{yz}z \quad u_z = 0$$

(рис. 2). В общем случае упругие деформации не являются однородными; это значит, что самые величины u меняются от точки к точке. Однако, вообще говоря, эта изменчивость настолько мала, что процессы в точках, где величины u заметно разнятся

между собою, уже не влияют заметно друг на друга. Если бы, однако, при некоторых специальных условиях возникла заметная на молекулярных расстояниях неоднородность деформации, то формальные законы упругости уже не имели бы силы или изменились бы входящие в них числовые коэффициенты, как это отчасти уже имеет место при быстрых колебаниях. Если ввести

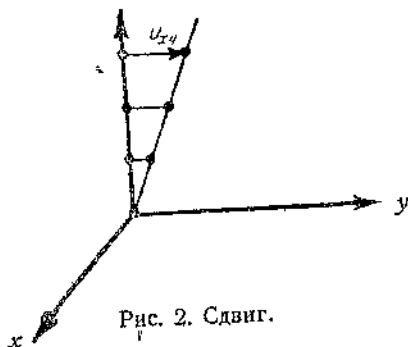


Рис. 2. Сдвиг.

эти деформации в вышеприведенное выражение энергии, то получим

$$U = U_0 + N \frac{\alpha}{2} r_0^2 (u_{xx}^2 + u_{yy}^2 + u_{zz}^2) + N \beta r_0^2 (u_{yz}^2 + u_{xz}^2 + u_{xy}^2). \quad (3)$$

Отсюда мы получаем напряжения, имея в виду, что в 1 см^3 находится $\frac{1}{r_0^3}$ частиц:

$$\left. \begin{aligned} K_{xx} &= \frac{1}{Nr_0^3} \frac{\partial U}{\partial u_{xx}} = \frac{\alpha}{r_0} u_{xx}, & K_{yy} &= \frac{\alpha}{r_0} u_{yy}, & K_{zz} &= \frac{\alpha}{r_0} u_{zz}, \\ K_{xy} &= K_{yx} = \frac{1}{2Nr_0^3} \frac{\partial U}{\partial u_{xy}} = \frac{\beta}{r_0} u_{xy}, & K_{yz} &= \frac{\beta}{r_0} u_{yz}, \\ K_{xz} &= \frac{\beta}{r_0} u_{xz}. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Эти выражения можно сравнить с теми, которые дает формальная теория упругости для кристалла правильной системы:

$$\left. \begin{aligned} K_{xx} &= c_{11} u_{xx} + c_{12} u_{yy} + c_{12} u_{zz} \\ K_{yy} &= c_{12} u_{xx} + c_{11} u_{yy} + c_{12} u_{zz} \\ &\dots \dots \dots \\ K_{xy} &= K_{yx} = 2c_{44} u_{xy} \dots; & K_{yz} &= K_{zy} = 2c_{44} u_{yz} \dots \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

В этой формуле c_{11} обозначают силы, вызываемые деформациями того же направления, c_{12} соответствует поперечному сжатию, c_{44} — срезывающим усилиям. Сжимаемость κ получается, если положить $K_{xx} = K_{yy} = K_{zz} = P$ и $u_{xx} = u_{yy} = u_{zz} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V}$. Отсюда получится:¹

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{1}{3}(c_{11} + 2c_{12}). \quad (6)$$

Далее, мы находим коэффициент Пуассона, полагая только K_{xx} отличным от нуля, а K_{yy} и $K_{zz} = 0$ (равномерное сжатие по одному направлению). При этом из второго и третьего уравнения (5) получается отношение деформаций, т. е. коэффициент Пуассона, равным

$$-\frac{u_{yy}}{u_{xx}} = -\frac{u_{zz}}{u_{xx}} = \frac{c_{12}}{c_{11}}. \quad (7)$$

Мы видим, что формулы молекулярной теории имеют тот же вид, что и формулы теории упругости. Постоянные этой последней имеют следующие значения по молекулярной теории:

$$c_{11} = \frac{\alpha}{r_0}, \quad c_{12} = 0, \quad c_{44} = \frac{\beta}{2r_0}. \quad (8)$$

В этом случае, следовательно, коэффициент Пуассона $= 0$, так как смещение в направлении x не вызывает никакой силы в направлении y .

§ 2. Учет более отдаленных частиц. Выше мы предполагали, что на рассматриваемую частицу действуют только 6 со-

¹ В этом случае, когда решетка при сжатии остается геометрически подобною самой себе, формулу для сжимаемости можно вывести непосредственно. Ведь при этом сжатие означает просто одинаковое уменьшение всех расстояний. Если для положения равновесия выразить полную энергию в функции одного определенного расстояния r , то получаем, согласно II, § 6:

$$U = U_0 + \frac{1}{2} \frac{d^2 U}{dr^2} (r - r_0)^2.$$

Если $\frac{\Delta V}{V}$ обозначает относительное изменение объема, то $\frac{3(r - r_0)}{r_0} = \frac{\Delta V}{V}$, и так как кроме того $U - U_0 = \frac{1}{2} \frac{\Delta V^2}{V}$, то получается:

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{r_0^2}{9V} \frac{d^2 U}{dr^2}. \quad (8a)$$

седних частиц. Девять слагаемых в формуле энергии (1) всего легче уяснить себе, представив, что от каждой частицы к соседним идут 6 соединительных стержней: пара в направлении X ($l \pm 1$), пара в направлении Y ($m \pm 1$), пара в направлении Z ($n \pm 1$). Каждая из этих пар может подвергаться либо продольному сжатию (3 слагаемых с коэффициентом α), либо поперечному изгибу по двум взаимно перпендикулярным направлениям (6 слагаемых с коэффициентом β). Так как в формулу (3) входят лишь чисто-квадратичные члены, то поперечное сжатие не может иметь места. Для объяснения этого последнего мы должны устроить, чтобы смещение по оси Y вызывало силу по оси Z , т. е. чтобы в разложение потенциала входили члены с произведением $u_y u_z$. Однако, в силу симметрии кубической решетки это невозможно, если друг на друга действуют исключительно частицы, соединительная линия которых параллельна одной из координатных осей. Наоборот, если друг на друга действуют частицы, расположенные, как показано на рис. 3, то сразу ясна возможность вызвать путем смещения параллельно оси Y силу в направлении Z , но, разумеется, не в направлении X . Следовательно, во взаимную потенциальную энергию этих частиц будет входить выражение $\delta(u_{l, m+1, n+1} - u_{l, m, n})_y \cdot (u_{l, m+1, n+1} - u_{l, m, n})_z$. По соображениям симметрии очевидно, что для частицы, расположенной с другой стороны ($l, m-1, n-1$ вместо $l, m+1, n+1$), выражение будет иметь противоположный знак. Если частица расположена вне плоскости Y, Z , то появится не только произведение $\delta u_y u_z$, но также и произведения $\epsilon u_x u_y$, $\zeta u_x u_z$.

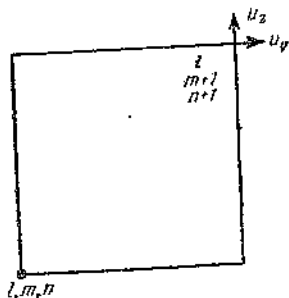


Рис. 3. Объяснение поперечного сжатия действием более удаленных частиц.

Пусть теперь взаимно действуют частицы, лежащие сколь угодно далеко друг от друга. Дадим индекс lmn коэффициенту, характеризующему потенциальную энергию взаимодействия двух частиц, обозначаемых индексами l_0, m_0, n_0 и $l_0 + l, m_0 + m, n_0 + n$. Обозначим далее последовательно через $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon, \zeta$ коэффициенты, соответствующие квадратам смещений по направлениям X, Y и Z и произведениям этих смещений. Тогда выражение для энергии примет форму:

$$U = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{l_0, m_0, n_0} \sum_{l, m, n} \left\{ \frac{\alpha_{lmn}}{2} (u_{l_0+l, m_0+m, n_0+n} - \right. \\ \left. - u_{l_0, m_0, n_0})^2 + \frac{\beta_{lmn}}{2} (\dots)_y^2 + \frac{\gamma_{lmn}}{2} (\dots)_z^2 + \right. \\ \left. + \delta_{lmn} (\dots)_y (\dots)_z + \varepsilon_{lmn} (\dots)_x (\dots)_z + \right. \\ \left. + \zeta_{lmn} (\dots)_x (\dots)_y \right\} \quad (9)$$

причем по соображениям симметрии:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{l, m, n} &= \alpha_{-l, m, n} = \alpha_{l, -m, n} = \dots; \beta_{l, m, n} = \beta_{-l, m, n} = \\ &= \beta_{l, -m, n} = \dots; \delta_{l, m, n} = \delta_{-l, m, n} = -\delta_{l, -m, n} = \\ &= -\delta_{l, m, -n}; \varepsilon_{l, m, n} = -\varepsilon_{-l, m, n} = \varepsilon_{l, -m, n} = -\varepsilon_{l, m, -n}; \\ &\dots \alpha_{lmn} = \beta_{mnl} = \gamma_{nlm} \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Если подставить сюда выражение (2) для однородной деформации и принять во внимание зависимости, вытекающие из кубической симметрии, то после приведения членов получается следующее. В силу соотношений (10) большое число коэффициентов пропадает, так как для каждой тройки чисел l, m, n имеются другие точки: $-l, m, n$; $l, -m, n$ и т. д.; $-l, -m, n$ и т. д.; $-l, -m, -n$. Кроме того, целый ряд комбинаций делаются равными, например:

$$\begin{aligned} \sum \alpha_{lmn} l^2 &= \sum \beta_{lmn} m^2 = \dots; \sum \alpha_{lmn} m^2 = \sum \alpha_{lmn} n^2 = \\ &= \sum \beta_{lmn} l^2 = \dots; \sum \delta_{lmn} mn = \sum \varepsilon_{lmn} ln = \sum \zeta_{lmn} lm. \end{aligned}$$

Таким образом мы получаем для потенциальной энергии выражение:

$$\left. \begin{aligned} U &= U_0 + (u_{xx}^2 + u_{yy}^2 + u_{zz}^2) \left(\frac{N}{4} r_0^2 \sum \alpha_{lmn} l^2 \right) + \\ &+ (u_{yy} u_{zz} + u_{zz} u_{xx} + u_{xx} u_{yy}) \left(\frac{N}{2} r_0^2 \sum \delta_{lmn} mn \right) + \\ &+ (u_{yz}^2 + u_{zx}^2 + u_{xy}^2) \frac{N}{2} r_0^2 \sum (\alpha_{lmn} m^2 + \delta_{lmn} mn). \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Отсюда получаются напряжения: ¹

$$\left. \begin{aligned} K_{xx} &= \frac{1}{N} \frac{1}{r_0^3} \frac{\partial U}{\partial u_{xx}} = u_{xx} \left(\frac{1}{2r_0} \sum \alpha_{lmn} l^2 \right) + (u_{yy} + u_{zz}) \cdot \\ &\quad \cdot \left(\frac{1}{2r_0} \sum \delta_{lmn} mn \right); \\ K_{xy} &= \frac{1}{N} \frac{1}{2r_0^3} \frac{\partial U}{\partial u_{xy}} = u_{xy} \frac{1}{2r_0} \sum (\alpha_{lmn} m^2 + \delta_{lmn} mn). \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Следовательно, упругие коэффициенты имеют значения:

$$\left. \begin{aligned} c_{11} &= \frac{1}{2r_0} \sum \alpha_{lmn} l^2, & c_{12} &= \frac{1}{2r_0} \sum \delta_{lmn} mn, \\ c_{44} &= \frac{1}{4r_0} \sum (\alpha_{lmn} m^2 + \delta_{lmn} mn). \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Вышеприведенная форма является наиболее общей для кубического кристалла с частицами одного единственного рода. Попробуем теперь ввести допущение, что междучастичные силы зависят только от расстояния между частицами и действуют лишь в направлении соединяющей их линии, т. е. что они представляют собою центральные силы. В таком случае между коэффициентами c_{12} и c_{44} имеет место нижеследующая зависимость. Пусть вообще $\Phi(r)$ — потенциальная энергия двух частиц, находящихся на расстоянии r друг от друга. В таком случае можно написать полную энергию по формуле (1) и разложить ее по смещениям из положения равновесия. Находим, вводя сокращенные обозначения:

$$Q^{l,m,n} = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(\frac{1}{r} \frac{d\Phi}{dr} \right),$$

где $r = r_0 \sqrt{l^2 + m^2 + n^2}$;

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{lmn} &= \frac{1}{r} \Phi' + r_0^2 l^2 Q^{l,m,n}; & \beta_{lmn} &= \frac{1}{r} \Phi' + r_0^2 m^2 Q^{l,m,n}; \\ \delta_{lmn} &= r_0^2 mn Q^{l,m,n}. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

При этом на основании гл. II, § 6 имеем $\sum \frac{1}{r} \Phi' l^2 = 0$.

¹ Знаменатель 2 в $K_{xy} = \frac{1}{N \cdot 2r_0^3} \frac{\partial U}{\partial u_{xy}}$ получается потому, что в (11) вместо u_{xy}^2 , собственно говоря, должно было бы стоять $-\frac{1}{2} (u_{xy}^2 + u_{yx}^2)$. То же относится и к (3).

Отсюда находим:

$$\left. \begin{aligned} c_{11} &= \frac{r_0}{2} \sum_{l, m, n} Q^{l, m, n} l^4, & c_{12} &= \frac{r_0}{2} \sum_{l, m, n} Q^{l, m, n} l^2 m^2, \\ c_{44} &= \frac{r_0}{2} \sum_{l, m, n} Q^{l, m, n} l^2 m^2. \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Отсюда сразу получается

$$c_{12} = c_{44}. \quad (16)$$

Это — единственное соотношение, остающееся в случае наивысшей симметрии решетки из группы равенств (так наз. равенств Коши), которые Коши уже давно вывел из молекулярной теории упругости. Для сравнения с опытом надо иметь в виду, что в природе не существует кристаллов с одним единственным родом частиц и с простой кубической решеткой. Однако, многие металлы имеют плоскостно- или объемно-центрированные кубические решетки, для которых также может быть выведено равенство Коши.¹

Однако, Фохт² нашел из опыта для кристаллов меди

$$c_{12} = 6575, \quad c_{44} = 5590 \text{ кг/мм}^2,$$

так что равенство, повидимому, не соблюдается. Поэтому приходится либо отрицать существование центральных сил в металле, либо не признавать его структуру за простую решетку. Как мы увидим впоследствии, оба утверждения сводятся к одному и тому же. Обычно мы имеем дело не с отдельными металлическими кристаллами, а с кристаллическим агрегатом беспорядочно расположенных кристаллических зерен. Фохт³ показал, что для этого случая можно вычислить упругие постоянные агрегата из постоянных отдельного кристалла путем усреднения. Получается, что при любой кристаллической форме, если только кристаллы расположены равномерно-беспорядочно, агрегат ведет себя как кристалл правильной системы с постоянными c_{11} , c_{12} , c_{44} . При этом c_{11} , c_{12} , c_{44} определяются следующим образом из постоянных кристалла:

¹ В этом случае также справедливы уравнения (15), если только производится суммирование по тем из l, m, n простой кубической решетки, которые действительно заняты частицами.

² W. Voigt. Berl. Ber. 37, 961. 1883; 38, 1004. 1884; Wied. Ann. 36, 642. 1888.

³ W. Voigt. Gött. Abh. 48. 1887; Wied. Ann. 38, 573. 1889.

$$\bar{c}_{11} = \frac{1}{15} [3 (c_{11} + c_{22} + c_{33}) + 2 (c_{23} + c_{31} + c_{12}) + \\ + 4 (c_{44} + c_{55} + c_{66})],$$

$$\bar{c}_{12} = \frac{1}{15} [(c_{11} + c_{22} + c_{33}) + 4 (c_{23} + c_{31} + c_{12}) - \\ - 2 (c_{44} + c_{55} + c_{66})],$$

$$\bar{c}_{44} = \frac{1}{15} [(c_{11} + c_{22} + c_{33}) - (c_{23} + c_{31} + c_{12}) + \\ + 3 (c_{44} + c_{55} + c_{66})],$$

причем не встречавшиеся ранее коэффициенты c_{23} и т. д. легко получаются из обобщения формул (5). Из измерений, произведенных на таких мелкокристаллических кубических металлах, также вытекает несправедливость равенств Коши.

§ 3. Статика бинарной соли. Переходим теперь к рассмотрению бинарной соли, как например NaCl. Если мы предположим, что друг на друга действуют лишь соседние частицы, то формулы теории упругости оказываются совершенно тождественными с формулами § 1, если только под N разуметь общее число частиц в кубическом сантиметре, т. е. удвоенное число молекул в кубическом сантиметре. Если же имеет место и взаимодействие на больших расстояниях, то в данном случае необходимо различать, идет ли речь о взаимодействии между двумя частицами первого рода, или между двумя частицами второго рода, или о действии частицы первого рода на частицу второго рода. Поэтому приходится вводить три различных потенциальных энергии, и формулы (15) принимают теперь следующий вид:

$$c_{11} = \frac{r_0}{4} \sum (Q_{11}^{'' m' n'} l'^4 + Q_{22}^{'' m' n'} l'^4 + 2Q_{12}^{'' m' n' m'' n''} l'^2 l''^2) + \\ c_{12} = \frac{r_0}{4} \sum [(Q_{11}^{'' m' n'} + Q_{22}^{'' m' n'} + 2Q_{12}^{'' m' n' m'' n''} l'^2 l''^2) + \\ + 2Q_{12}^{'' m' n' m'' n''} l'^2 l''^2] =$$

Здесь индексы 11, 22 относятся к взаимодействию двух частиц первого или второго рода, 12 — к взаимодействию между частицей первого рода и частицей второго рода. Суммирование производится лишь по надлежащим значениям l' и l'' .

r_0 означает кратчайшее расстояние 1—2. Равенство Коши имеет место и здесь. Но в этом случае оно выполняется и на опыте. Мы имеем в абсолютных единицах, т. е. динах на см^2 :

$$\begin{array}{ll} \text{для каменной соли:}^1 & c_{12} = 1,32 \cdot 10^8, \quad c_{44} = 1,29 \cdot 10^8, \\ \text{для сильвина:}^2 & c_{12} = 0,65 \cdot 10^8, \quad c_{44} = 0,64 \cdot 10^8 \end{array}$$

числа, выраженные в килограммах на квадратный миллиметр, получаются отсюда путем деления на 9810 .³

Бинарная соль по сравнению с кристаллом, состоящим из частиц одного рода, дает одно совершенно новое явление. Здесь возможно при помощи объемных сил,⁴ действующих не только на поверхность, как напряжения, произвести смещение одной решетки относительно другой. Важнейшею из этих сил является электрическое поле, которое мы можем в статическом случае считать равномерным в пределах рассматриваемой области. В этом случае наиболее общая деформация состоит из наложения рассмотренной ранее однородной деформации⁵ и смещения обеих решеток друг относительно друга без изменения,—последнее потому, что силы в каждой ячейке одинаковы. Это смещение мы можем охарактеризовать двумя векторами u_1 и u_2 , где индексы относятся к роду частиц. Разумеется, $u_1 + u_2 = 0$, так как кристалл в целом не должен смещаться. В виду этого потенциальная энергия должна теперь, вообще говоря, содержать в себе еще слагаемые

$$\frac{\alpha_1}{2} u_{1x}^2 + \frac{\alpha_2}{2} u_{2x}^2 + \dots + a u_{1x} u_{2x} + \dots$$

Однако, в случае данной специальной решетки и несколько общее в случае центрированных решеток, в которых каждая частица является центром симметрии, для чисто упругих деформаций от этого ничто не меняется, т. е. система ведет себя, как и в случае частиц одного рода.

Напишем теперь выражение для энергии при действии внешних сил, но сразу же специализируем его для случая центральных сил между частицами. Для 1 см^3 имеем:

¹ W. Voigt. Götting. Nachr. 330. 1888.

² K. Fürsterling, ZS. f. Phys. 2, 172. 1920.

³ Bridgman (Proc. Nat. Acad. Am. 64, 19. 1929) нашел подтверждение равенств Коши также для NaBr, KBr и KJ. (Ред.).

⁴ Мы всюду пренебрегаем силой тяжести.

⁵ Однородную деформацию мы должны считать для обоих родов частиц одинаковою, так как в противном случае не были бы сохранены свойства решетки, т. е. идеальное геометрически подобное периодическое повторение каждой клетки.

$$U = U_0 + \frac{1}{8r_0^3} (u_1 - u_2)^2 \sum \frac{1}{r} (\Phi'_{11} + \Phi'_{22} + 2\Phi'_{12}) + \left. \begin{aligned} &+ \frac{c_{11}}{2} (u_{xx}^2 + u_{yy}^2 + u_{zz}^2) + c_{12} (u_{yy} u_{zz} + u_{zz} u_{xx} + \\ &+ u_{xx} u_{yy}) + 2c_{44} (u_{yz}^2 + u_{xz}^2 + u_{xy}^2) \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

(см. § 2 и § 6а).

В силу центральной симметрии, т. е. рассмотренного в § 2 факта, что около каждой точки имеются точки с любыми комбинациями знаков, здесь исчезает член с $u_i u_j$; этим выражается независимость электрической части от упругой в данном случае. Мы находим силы, действующие на частичную решетку:

$$\mathfrak{R}_1 = -\mathfrak{R}_2 = \frac{\partial U}{\partial u_1} = \frac{1}{4r_0^3} \left[\sum \frac{1}{r} (\Phi'_{11} + \Phi'_{22} + 2\Phi'_{12}) \right] (u_1 - u_2); \quad (19)$$

$$\mathfrak{R}_1 = eN\mathfrak{E}, \quad \mathfrak{R}_2 = -eN\mathfrak{E}.$$

Эти внутренние смещения частичной решетки создают в кристалле электрический момент, которого он ранее не имел в силу своей центральной симметрии. Этот электрический момент для единицы объема дается выражением ¹

$$\mathfrak{P} = \frac{e}{2r_0^3} (u_1 - u_2) = \frac{2e^2 N}{\Sigma} \mathfrak{E} \quad (20)$$

и дает диэлектрическую постоянную

$$\epsilon - 1 = \frac{4\pi\mathfrak{P}}{\mathfrak{E}}. \quad (21)$$

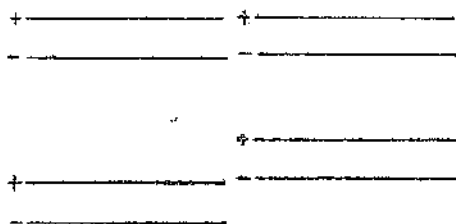
Строго говоря, сюда следует еще прибавить часть, зависящую от смещений внутри ионов. Связь между этой частью и рассмотренным здесь влиянием смещения частичной решетки в целом рассмотрена в гл. III, § 7.

§ 4. Нецентрированная бинарная кубическая соль. Положение вещей меняется, если отдельный параллелепипед решетки не обладает центральной симметрией. Так обстоит дело, например, у цинковой обманки. Ее строение можно грубо представить себе таким образом, что поочередно мы имеем положительную пло-

¹ Знаменатель 2 получается вследствие того, что одна пара ионов заключается в двух кубах r^3 .

скость, затем рядом отрицательную (рис. 4); далее уже на большем расстоянии находится опять положительная, затем отрицательная и т. д. Общая формула для потенциальной энергии будет теперь, предполагая силы центральными:

$$\left. \begin{aligned}
 U = & U_0 + \frac{1}{2} D \{ (u_1 - u_2)_x^2 + (u_1 - u_2)_y^2 + \\
 & + (u_1 - u_2)_z^2 \} - 2C \{ (u_1 - u_2)_x U_{yz} + \\
 & + (u_1 - u_2)_y U_{xz} + (u_1 - u_2)_z U_{xy} \} + \\
 & + \frac{1}{2} A (U_{xx}^2 + U_{yy}^2 + U_{zz}^2) + \\
 & + B (U_{yy} U_{zz} + U_{xx} U_{zz} + U_{xx} U_{yy} + 2 U_{yz}^2 + \\
 & + 2 U_{xz}^2 + 2 U_{xy}^2)
 \end{aligned} \right\} \quad (22)$$



При этом разбивка на ячейки произведена таким образом, что в каждой ячейке находится по одному атому цинка и серы, и следовательно $u_1 - u_2$ представляет собою смещение цинковой решетки относительно серной. Постоянные A, B, C, D имеют следующее значение:¹

Рис. 4. Изменение электрического момента цинковой обманки при сжатии (пьезоэлектричество).

$$\left. \begin{aligned}
 A = & \frac{N}{2} \sum_{l, m, n} \sum_{k, k'} Q_{kk'}^{l, m, n} (x_k^{l, m, n} - x_{k'}^0)^4, \\
 B = & \frac{N}{2} \sum_{l, m, n} \sum_{k, k'} Q_{kk'}^{l, m, n} (y_k^{l, m, n} - y_{k'}^0)^2 (z_k^{l, m, n} - z_{k'}^0)^2, \\
 C = & N \sum_{l, m, n} Q_{21}^{l, m, n} (x_2^{l, m, n} - x_1^0) (y_2^{l, m, n} - y_1^0) (z_2^{l, m, n} - z_1^0), \\
 D = & N \sum_f \frac{1}{f} \Phi_{21} + N \sum_{lmn} Q_{21}^{l, m, n} (x_2^{l, m, n} - x_1^0)^2.
 \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

¹ Знаменатель 2 получается вследствие того, что одна пара ионов заключается в двух кубах r_0^3 .

Здесь N есть число ячеек в $1 \cdot \text{см}^3$. Суммирование по индексам частичных решеток k и k' распространяется на комбинации 11, 22, 12 и 21. $x_2^{l,m,n}$ есть координата X атома серы в ячейке l, m, n . В виду того, что например $x_2^{l,m,n}$ уже не равняется просто $l \cdot r_0$, а сюда еще прибавляется смещение основания v_{2x} , уже не пропадает целый ряд сумм, которые пропали в (18).

Если мы теперь выпишем формулы для сил и напряжений, то получается:¹

$$\left. \begin{aligned} +\mathfrak{S}_{1x} &= -\mathfrak{S}_{2x} = D(u_1 - u_2)_x - 2Cu_{yz} \dots \\ K_{xx} &= Au_{xx} + B(u_{yy} + u_{zz}) \dots \\ K_{yz} &= -C(u_1 - u_2)_x + 2Bu_{yz} \dots \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Следовательно, и при отсутствии электрических сил внутренние смещения все же не равны нулю. Это видно, как указал Гекман (I. с.), из того, что при сжатии перпендикулярно к вышеупомянутым плоскостям в сернистом цинке картина не должна обязательно оставаться геометрически подобною себе, т. е. вообще при сжатии большее расстояние будет сильнее уменьшаться, чем меньшее (рис. 4). Для нахождения зависимости между измеримыми деформациями $u_{xx} \dots u_{xy} \dots$ и напряжениями нужно при помощи первых уравнений исключить величины u из вторых, причем получается:

$$\left. \begin{aligned} (u_1 - u_2)_x &= +\frac{2C}{D} u_{yz} \\ K_{xx} &= Au_{xx} + B(u_{yy} + u_{zz}) \\ K_{yz} &= 2\left(B - \frac{C^2}{D}\right) u_{yz} \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

с соответствующими уравнениями для остальных напряжений. Вследствие этого имеем теперь

$$\left. \begin{aligned} c_{11} &= A; \quad c_{12} = B, \text{ как и в } \S 3; \\ c_{44} &= B - \frac{C^2}{D}, \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

и равенство Коши уже не соблюдается.

¹ Здесь, как и в (19), знак соответствует внешним силам, уравновешивающим внутренние. См. также примечание 1, стр. 15; также в (22) должно бы стоять $-C\{(u_1 - u_2)_x(u_{yz} + u_{zy}) \dots$

В нецентрированном кристалле, каким является цинковая обманка, имеется естественный электрический момент; его величина (при N молекулах на 1 см^3) получается равной

$$\mathfrak{P}_{ox} = eN(\Sigma r_{1x} - \Sigma r_{2x}) \quad (27)$$

и так же для двух других направлений. Здесь r_0 есть ребро основной кубической ячейки; суммирование по r_1 производится для всех положительных частиц, суммирование по r_2 — для всех отрицательных частиц в ячейке. Однако, этот естественный момент, вообще говоря, не поддается измерению. Это обусловлено, очевидно, тем, что соответствующие кажущиеся заряды на поверхности компенсируются зарядами, адсорбированными из воздуха. Если же тело подвергнуть действию внешней силы, то происходят внутренние смещения, изменяющие электрический момент единицы объема. Однако, это изменение не успевает достаточно быстро скомпенсироваться внешними зарядами и потому поддается измерению в виде пьезоэлектричества; для вычисления этого последнего надо, следовательно, решить уравнение (24) по $u_1 - u_2$, при условии отсутствия внешних сил, и получаем тогда добавочную поляризацию по формуле

$$\mathfrak{P}'_x = eN(u_1 - u_2)_x = + eN \cdot 2 \frac{C}{D} u_{yz}. \quad (28)$$

На основании формального определения

$$\mathfrak{P}'_x = e_{14}(u_{yz} + u_{zy})$$

получаем пьезоэлектрическую постоянную

$$e_{14} = eN \frac{C}{D}. \quad (29)$$

Если теперь, наоборот, приложить внешнюю электрическую силу, то внутренние смещения, согласно (24), будут вызывать напряжения, т. е. мы получим обратный эффект, так что не только упругие деформации связаны с внутренними смещениями, но и внутренние смещения — с упругими деформациями. Поэтому, когда мы говорим о диэлектрической постоянной, мы должны различать два случая: либо мы удерживаем искусственно величину упругой деформации равной нулю; при этом форма и величина кристалла остается без изменения, и мы определяем с одной стороны внутренние смещения, с другой — необходимые

для сохранения формы и величины упругие напряжения из уравнений:

$$\left. \begin{aligned} +eN\mathcal{E}_x &= D(u_1 - u_2)_x, & \epsilon_{K=0} - 1 &= 4\pi \frac{e^2 N^2}{D}, \\ K_{yz} &= -C(u_1 - u_2)_x. \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

Обычно же кристалл остается свободным, так что напряжения равны нулю. В этом случае возникают упругие деформации (электрострикция), соответственно чему меняются по сравнению с предыдущим случаем и внутренние смещения решеток друг относительно друга, а следовательно и диэлектрическая постоянная. Теперь надо в уравнениях (24) положить напряжения равными нулю, вычислить отсюда деформации в функции внутренних смещений

$$u_{yz} = \frac{C}{2B} (u_1 - u_2)_x \quad (31)$$

и ввести их в уравнение (24) для электрического поля. Отсюда получаем внутренние смещения, из которых вычисляются диэлектрические постоянные:

$$\left. \begin{aligned} (u_1 - u_2)_x &= + \frac{eN\mathcal{E}_x}{D - \frac{C^2}{B}} \\ \epsilon_{K=0} - 1 &= \frac{4\pi e^2}{D - \frac{C^2}{B}} N^2. \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

Формальная зависимость от симметрии кристалла получается в согласии с феноменологической теорией.¹ Если сопоставить в простом случае цинковой обманки формулы для упругих постоянных c_{12} , c_{44} , для диэлектрической постоянной и для пьезоэлектрической постоянной e_{14} , то получим

$$(c_{12} - c_{44}) \frac{c_{44}}{c_{12}} = 4\pi \frac{e_{14}^2}{\epsilon_{K=0} - 1} \quad (33)$$

или, принимая во внимание, что диэлектрическая постоянная вызывается также и смещениями внутри атома,

$$(c_{12} - c_{44}) \frac{c_{44}}{c_{12}} = 4\pi \frac{e_{14}^2}{\epsilon_{K=0} - \epsilon_0},$$

¹ Ср. Handb. d. Experim.-Phys. 10, 11, 18.

где ε_0 означает долю смещений электронов в атомах, вычисленную из оптического показателя преломления. Сравнение с опытом дает экспериментальные данные: $c_{12} = 5,68 \cdot 10^{11}$, $c_{44} = 4,34 \cdot 10^{11}$, $e_{14} = -2,28 \cdot 10^4$, $\epsilon_K - \epsilon_0 = 6,5$, между тем как по формуле получается

$$e_{14} = -23 \cdot 10^4.$$

Чем вызывается несогласие — неизвестно.

§ 5. Общий случай кристалла. В произвольной кристаллической решетке условия принципиально точно такие же, как нами было изложено выше, только отсутствуют некоторые зависимости, в силу которых многие выражения для кристалла правильной системы обращаются в нуль или делаются равными. Мы имеем теперь в составе основной группы произвольное число k однородных или разнородных частиц. Потенциальная энергия должна служить выражением взаимодействий всех частиц, так что приходится различать k^2 различных выражений $\Phi_{kk'}$. Точно также приходится рассматривать, помимо внешних деформаций, еще $k-l$ смещений частичных решеток друг относительно друга, т. е. $k-l$ векторов $u_k - u_l$. Следовательно, потенциальная энергия представляет собою квадратичное выражение, в которое входят все квадраты и попарные произведения $3k-3$ величин $(u_k - u_l)_x, (u_k - u_l)_y, \dots, u_{xx}, \dots, u_{xy}, \dots$. Напряжения получаются отсюда путем дифференцирования по деформациям, так что каждое напряжение в общем является линейной комбинацией всех 6 деформаций и всех $u_k - u_l$, так что напряжения зависят также и от внутренних смещений. Далее, объемная сила, действующая на k' -ую частичную решетку, получается путем дифференцирования выражения энергии по $u_k - u_l$. Следовательно, и эта сила является линейной функцией от всех $u_k - u_l$ и от всех u . Если рассматривать чисто упругие явления, то мы должны приравнять эти объемные силы нулю, и получим таким образом $3k-3$ линейных уравнения, которые дают возможность выразить через упругие деформации и возникающие в этом случае $3k-3$ внутренних смещения решеток друг относительно друга. С помощью этого результата можно исключить величины $u_k - u_l$ из уравнений напряжений, которые таким образом получаются в виде

¹ W. Voigt, Götting. Nachr. 424. 1918. Th. Liebisch u. H. Rubens Berl. Ber. 876. 1919.

линейных выражений относительно u . Все коэффициенты оказываются здесь независимыми друг от друга. Число их получается равным 21 в согласии с формальной теорией упругости (ср. § 6).

Внутренние смещения, найденные из уравнений, выражающих, что внешняя электрическая сила обращается в нуль, позволяют затем вычислить изменение электрического момента и найти таким образом пьезоэлектрический эффект, причем вообще каждая составляющая электрической поляризации является линейной функцией всех деформаций (или напряжений).

Если имеются объемные силы (электрические силы), ход вычисления будет такой же, как и раньше. Можно вычислять электрические силы либо при отсутствии деформаций, либо при отсутствии напряжений. Если положить напряжения равными нулю, то из полученных шести линейных однородных уравнений можно вычислить шесть деформаций u в виде линейных функций от внутренних смещений, и затем исключить их из $3h-3$ уравнений, выражающих объемные силы в виде линейной функции от $3h-3$ смещений и 6 деформаций. Полученные таким образом уравнения разрешаются относительно внутренних смещений, и после этого получаются внутренние смещения, а следовательно и три составляющих электрической поляризации, в виде линейных функций от трех напряжений электрического поля, т. е. получается тензор диэлектрических постоянных. Это значит, что, вообще говоря, несимметричный кристалл при произвольном направлении внешней силы поляризуется и перпендикулярно к ней, направление поляризации не совпадает с направлением силы.

Имея выражения внутренних смещений через напряжение электрического поля и пользуясь шестью уравнениями, связывающими между собою смещения и упругие деформации всего кристалла, как условие отсутствия напряжений, можно теперь выразить упругие деформации кристалла в виде линейных функций от составляющих напряжения электрического поля и таким образом найти постоянные электрострикций.

Все указанные выше формулы оказываются в общем случае чрезвычайно сложными. Численного приложения их еще не было сделано. Поэтому мы их не выписываем, а отсылаем к книге Борна „Atomtheorie des festen Zustandes“, где они выведены при наличии центральных сил.

§ 6. Дополнения к предыдущему. а) *Выражение потенциала в виде квадратичной функции смещений.* Дадим теперь обоснование нашего выражения для потенциальной энергии в § 1

и сл. и рассмотрим для этой цели взаимодействие двух частиц. Будем считать одну частицу неподвижной, а другая пусть имеет координаты x, y, z . Потенциальная энергия обеих частиц будет, вообще говоря, функцией всех трех координат $\Phi(x, y, z)$. Если принять, что она является непрерывной функцией этих координат и вообще остается конечной (может быть, за исключением точек 0 и ∞), то ее можно по теореме Тэйлора в соседстве с произвольной точкой x_0, y_0, z_0 разложить в степенной ряд, сходящийся хотя бы в ограниченной области:

$$\Phi = \Phi(x_0, y_0, z_0) + (x - x_0) \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)_0 + (y - y_0) \left(\frac{\partial \Phi}{\partial y} \right)_0 + \dots + \frac{1}{2} (x - x_0)^2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \dots + (x - x_0)(y - y_0) \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial y} + \dots \quad (34)$$

Для возможности существования положения устойчивого равновесия частиц сила в этом положении должна обращаться в нуль по всем трем направлениям, т. е. мы должны иметь:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial x} &= \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)_{x=x_0} + (x' - x_0) \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + (y' - y_0) \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial y} + \dots = 0 \\ \frac{\partial \Phi}{\partial y} &= \left(\frac{\partial \Phi}{\partial y} \right)_{y=y_0} + (y' - y_0) \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} + (x' - x_0) \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial y} + \dots = 0 \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

Если эти уравнения вообще имеют решение, т. е. если существует какое-либо положение устойчивого равновесия (что например в случае ньютоновской или кулоновской силы притяжения не имеет места), то мы в дальнейшем примем определяемую ими точку за точку x_0, y_0, z_0 , для которой, следовательно,

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)_{x_0 y_0 z_0} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial y} \right)_{x_0 y_0 z_0} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial z} \right)_{x_0 y_0 z_0} = 0. \quad (35')$$

При этом разложение принимает вид:

$$\left. \begin{aligned} \Phi &= \Phi_0 + \frac{1}{2} (x - x_0)^2 \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} \right)_0 + \dots + \\ &+ (x - x_0)(y - y_0) \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial y} \right)_0 + \dots + \\ &+ \frac{1}{6} (x - x_0)^3 \left(\frac{\partial^3 \Phi}{\partial x^3} \right)_0 + \dots \end{aligned} \right\} \quad (34')$$

Теперь мы должны различать два случая: в первом случае не все вторые производные обращаются в нуль; тогда, выбрав отклонения от положения равновесия $(x - x_0)$, $(y - y_0)$, $(z - z_0)$ достаточно малыми, можно всегда добиться того, что квадратичные члены будут сколь угодно велики по сравнению с членами высших порядков. Поэтому этими последними можно пренебречь. Этим оправдывается выражение для потенциала, применявшееся в предыдущих параграфах. С увеличением же амплитуды, разумеется, высшие члены приобретают все большее и большее значение (отклонения от закона Гука). Во втором случае, когда все вторые производные обращаются в нуль, разложение должно начинаться с четвертых производных, так как третьи производные дают не минимум потенциальной энергии, а точку перегиба, т. е. не дают положения устойчивого равновесия. Но если разложение начинается с четвертых производных, то закон Гука не соблюдается, так как сила получается пропорциональной третьей степени удаления от положения равновесия. Далее, не существует гармонических колебаний, т. е. таких, частота которых хотя бы в первом приближении не зависит от амплитуды. Впрочем, случаи такого рода неизвестны.

Если мы перенесем наши рассмотрения с двух частиц на всю решетку, то всё существенное остается без изменения. Мы должны лишь несколько ближе рассмотреть условия равновесия (35). В случае простой бесконечной решетки условие, что на отдельную частичку не действуют никакие силы, выполняется автоматически в силу того, что частица с обеих сторон на равных расстояниях окружена другими частицами, так что две одинаковых силы, направленные в противоположные стороны, взаимно уничтожаются. Здесь к условиям равновесия при отсутствии внешних воздействий присоединяется еще отсутствие напряжений, т. е. при разрезании кристалла пополам все должно оставаться в покое, или иначе совместное действие всех частиц, лежащих по одну сторону плоскости, должно обращаться в нуль само по себе. Если провести плоскость раздела перпендикулярно к оси Z , то на частицу, лежащую на глубине nr_0 под плоскостью раздела, действуют все частицы над этой плоскостью, т. е. частицы, находящиеся на расстоянии $(n + n')r_0$, $n' = 0, 1$ и т. д. Следовательно, действие на все, что расположено ниже сечения ячейки r_0^3 вниз от плоскости раздела, производимое всем полупространством, находящимся выше плоскости раздела, будет:

$$\sum_{lmn} \sum_{n'} \Phi^{l, m, n+n'} = \sum_{lmn} \Phi^{lmn} n \quad n \geq 0. \quad (36)$$

Соответствующие напряжения будут равны

$$\left. \begin{aligned} -K_{zz}^0 &= \frac{\partial}{\partial z} \sum \Phi^{lmn} n = \frac{1}{2r_0} \sum_{lmn} \frac{1}{r} \Phi^{lmn} (z^l, m, n)^2 \\ -K_{xz}^0 &= \frac{\partial}{\partial x} \sum \Phi^{lmn} n = \frac{1}{2r_0} \sum_{lmn} \frac{1}{r} \Phi^{lmn} x^{lmn} z^{lmn} \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

и следовательно должны обращаться в нуль (ср. § 2).¹

Эти шесть условий дают шесть уравнений для длины ребер и для углов элементарной ячейки. Если решетка является сложной (состоит из k частичных решеток), то к ним присоединяются еще $3k-3$ условий, выражающих обращение в нуль сил, действующих на $k-1$ частичных решеток (при этом условии сила, действующая на первую частичную решетку, обращается в нуль автоматически в силу аксиомы о действии и противодействии). Эти $3k-3$ уравнения определяют собою составляющие $k-1$ векторов базисной группы в положении равновесия.

Резюмируя вышеизложенное, надо сказать, что наше выражение для потенциала основывается лишь на допущении существования устойчивого положения равновесия, в котором не все вторые производные обращаются в нуль. Это связано с тем обстоятельством, что потенциальная энергия является вместе с обеими своими первыми производными непрерывной функцией (за исключением точек 0 и ∞), первая производная которой обращается в нуль в такой точке, в которой вторые производные положительны.

б) *Равенства Коши.* Старая молекулярная теория упругости размещала частицы в простой решетке и предполагала, что взаимодействия между ними выражаются лишь в виде центральных сил. При этом получаются 6 равенств Коши, которые сводят 21 постоянную формальной теории упругости к 15 („Rarikonstanten theorie“); в качестве примера мы рассматривали в § 1 и 2 кубическую решетку, для которой единственное оставшееся равенство Коши (16) сводит 3 постоянных формальной теории к двум. Однако, вообще говоря, для выражения результатов измерений фактически необходимы все 21 постоянная. Чтобы выйти из этого затруднения, существует два пути: Пуассон²

¹ Знаменатель 2 в правой части получается потому, что здесь суммирование можно производить в пределах $-\infty < n < \infty$.

² S. D. Poisson. J. Ecole Polyt. 20, 8, 1831; Mém. de l'Acad. 18, 3 (28 oct. 1839), опубликовано 1842 (не закончено).

предположил, что в точках решетки находятся не силовые центры, обладающие шаровой симметрией, а тела, могущие действовать друг на друга также и парами сил. Фохт¹ показал, что с помощью этого допущения или, говоря вообще, с помощью отказа от гипотезы центральных сил можно получить общую теорию упругости. Последнее мы показали в § 2 для специального случая кубического кристалла.

Во-вторых, равенства Коши отпадают также и в том случае (как показал Борн), если принять во внимание, что реальные кристаллические решетки являются не простыми, а сложными, и что существуют внутренние смещения частичных решеток друг относительно друга. Это было показано в § 4 и 5.

В действительности, однако, это сводится к чему-то подобному гипотезе, что молекулы представляют собою протяженные тела, способные поворачиваться. Ведь мы можем всегда в недеформированной сложной решетке, например решетке сернистого цинка, провести произвольные граничные линии, связывающие каждую пару соседних частиц Zn и S в молекулу, причем в каждом узле получающейся простой решетки оказывается по одной молекуле. При этом внутренние смещения частичных решеток друг относительно друга сводятся к вращениям или деформациям молекулы. Силы, исходящие от подобной „молекулы“, т. е. от пары частиц Zn и S , разумеется, в целом уже не будут центральными силами, даже и в том случае, когда силы, исходящие от отдельных частиц Zn и S , являются таковыми.

Таким образом как гипотеза Пуассона, так и истолкование Борна являются специальными разновидностями общего случая, в котором отсутствуют центральные силы.

§ 7. Энергия решетки и ее экспериментальное определение. Борн ввел весьма важное понятие об энергии решетки. Под нею разумеется та работа, которая необходима для того, чтобы разложить решетку, содержащую, вообще говоря, 1 моль вещества при абсолютном нуле, на ее составные части и разместить их на бесконечно большом расстоянии друг от друга в состоянии покоя. Таким образом, величина этой энергии равна взятой с обратным знаком потенциальной энергии решетки. При этом надо еще, вообще говоря, условиться относительно того, что мы желаем понимать под именем „составных частей“, или — до каких пределов мы желаем продолжать разложение решетки.

¹ W. Voigt. Götting. Abh. 34, 1. 1887. Ср. также Lehrbuch d. Kristallphys. Leipzig. 1910, гл. VII, II отд.

В целом ряде случаев энергию решетки, определение которой дано выше, можно вычислить из экспериментальных данных без всяких гипотез. Полученное таким образом значение дает численную величину потенциальной энергии решетки, которую можно сравнить хотя бы с величиной, вычисленной на основании определенных гипотез относительно природы действующих сил. Мы рассмотрим важнейшие случаи:

- а) Одноатомные элементы, в особенности металлы и алмаз. • Здесь целесообразно принять за составные части атомы. В таком случае энергия решетки равна теплоте возгонки при абсолютном нуле, или сумме теплот плавления и испарения, экстраполированных до абсолютного нуля. Эти величины можно определить непосредственно калориметрически, или же теплота возгонки и испарения может быть вычислена из кривой упругости пара с помощью уравнений Клаузиус-Клапейрона.

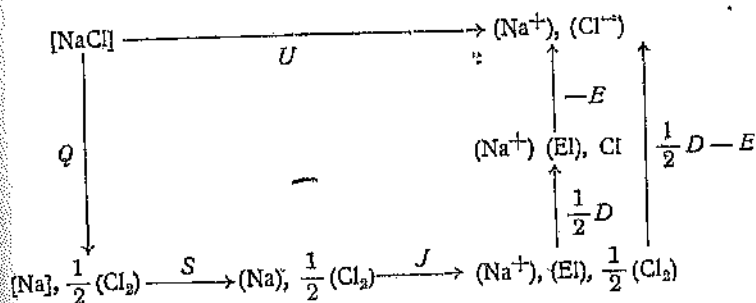
б) Гетерополярные соли. За составные части этих решеток целесообразно принять свободные ионы. Следовательно, энергия решетки есть работа, которую необходимо затратить, чтобы превратить решетку при абсолютном нуле в совокупность неподвижных свободных ионов, находящихся в бесконечно больших расстояниях друг от друга. Принципиально и это измерение могло бы быть произведено калориметрически; однако, практически это невозможно в силу требующейся для этого высокой температуры, которая была бы достаточна для полной диссоциации пара на ионы. Другой путь предложил В. Вессель¹.

Он состоит в измерении упругости паров и степени диссоциации пара над нагретой солью. В самом деле, равновесие между ионами и солью можно рассматривать, не обращая внимания на остающийся неразложенным пар. В таком случае количество свободных ионов определяется через энергию решетки подобно тому, как упругость пара через теплоту испарения. Поэтому, обратно, можно вычислить энергию решетки из результатов этого измерения; однако, и это до сих пор не было выполнено. Зато в нашем распоряжении имеется, вообще говоря, весьма точный косвенный путь — путь так наз. кругового процесса Борна — Габера — Фаянса,² основанный на том, что согласно первому началу термодинамики затрачивается одно и

¹ W. Wessel. ZS. f. Phys. 30, 217. 1924.

² M. Born. Verh. d. D. Phys. Ges. 21, 679. 1919; K. Fajans. Verh. d. D. Phys. Ges. 21, 539, 549, 709. 1919; F. Haber. Verh. d. D. Phys. Ges. 21, 750. 1919.

то же количество энергии независимо от того, ведем ли мы процесс прямо или любыми окольными путями. Для вычисления энергии решетки мы, вместо того, чтобы непосредственно обращаться решетку в ионы, сначала получаем из соли элементы, для чего нам нужна измеренная энергия образования соли; затем мы превращаем эти элементы в свободные ионы. В отдельных случаях процесс лучше всего изображать графически. Покажем это на примере NaCl:



Здесь прямые скобки означают твердое состояние, круглые — газообразное состояние, и словесно процесс выражается следующим образом. Можно либо непосредственно перейти от твердой соли к свободным ионам, затрачивая энергию U , либо сначала разложить соль на ее элементы, затрачивая непосредственно измеримую теплоту образования Q и получая твердый натрий и газообразные молекулы хлора. Затем мы испаряем натрий, обращая его в пары натрия, причем затрачивается теплота возгонки S , поддающейся опять-таки прямому или косвенному измерению. После этого у атомов натрия в парах отнимают по электрону. Для этого нужна работа ионизации J ; ее можно определить либо из измерений электронного удара по методу Франка и Герцга, либо с гораздо большей точностью из частоты границы серий для металла, так как именно граница серий соответствует полному отщеплению электрона. Наконец, из 1 моля электронов и $1/2$ моля молекул хлора надо образовать 1 моль газообразных ионов хлора. И этот шаг можно разложить на два этапа: сначала разложить $1/2$ моля молекул хлора в 1 моль атомов хлора, затрачивая непосредственно измеряемую половинную теплоту диссоциации $1/2 D$, а затем соединить атомы с электронами, получая при этом освобождающееся „средство к электронам“ E .

Суммирование ¹ всех этих ступеней дает следующее уравнение:

$$U = Q + S + J + \frac{1}{2} D - E. \quad (38)$$

В этом уравнении, как уже было сказано, все величины легко поддаются определению, за исключением E . Величина же сродства к электронам, к сожалению, до сих пор еще не известна с уверенностью. Для его определения предложено много методов. Наиболее старый состоял в следующем: в одном частном случае пытаются непосредственно определить U ; отсюда затем можно вычислить E . Это непосредственное определение должно производиться, правда, не для кристалла, а для газообразной молекулы; однако и для этого случая можно построить совершенно подобный круговой процесс. Речь идет о газообразных галоидно-водородных кислотах HCl , HBr и HI , ионизация которых производилась Книппингом по методу электронного удара. ¹ Однако, новейшие исследования ² показали, что при этом дело идет не о диссоциации на ионы водорода и хлора, а об отрыве электрона. Другой метод принадлежит Франку, ³ который ожидал, что соединение электрона с атомом хлора должно дать непрерывный спектр соответственно различным скоростям электронов, с резкой границей, соответствующей скорости, равной нулю; из частоты этой границы можно было бы тогда вычислить сродство к электронам совершенно так же, как из границы серии линий. Для металлов мы в действительности находим, что этот непрерывный спектр примыкает к границе серий. ⁴ Этот спектр неоднократно считали найденным, ⁵ однако повидимому все указанные случаи имеют иное происхождение. Тем не менее, полученные таким образом значения мало отклоняются друг от друга, а вычисленные по этому способу результаты хорошо со-

¹ P. Knipping. ZS. f. Phys. 7, 328. 1921; P. D. Foote a. F. E. Mohler. Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 1832. 1920; C. A. Mackay. Phil. Mag. 46, 828. 1923.

² C. A. Mackay. Phys. Rev. 23, 553. 1924; F. L. Mohler. Phys. Rev. 26, 614. 1925. E. F. Barker u. O. S. Duffendack, там же, 339; H. A. Barton. Phys. Rev. 25, 890. 1925; 29, 44. 1927; 30, 614. 1927.

³ J. Franck. ZS. f. Phys. 5, 428. 1921; W. Steubing. Ann. d. Phys. 64, 673. 1921.

⁴ Cp. Joos. Handb. d. Experim.-Phys. 21.

⁵ W. Gerlach. Phys. Zs. 24, 467. 1923; W. Gerlach u. F. Gromann. ZS. f. Phys. 18, 239. 1923; Naturw. 13, 608. 1925; E. v. Angerer. ZS. f. Phys. 11, 167. 1922; E. v. Angerer u. A. Müller. Phys. ZS. 26, 643. 1925; A. Müller. Ann. d. Phys. 82, 39. 1927.

§ 7. Энергия решетки и ее экспериментальное определение 33

гласуются с ожидаемыми по электростатической теории решетки (IV, § 5). Лучшие значения следующие:

	F	Cl	Br	J
E	94	88	80	71
$\frac{1}{2}D$	40—60	28,5	22,6	17,6
$E - \frac{1}{2}D$	54—34	60	57	53

Для вычислений требуется, как уже было сказано, только разность $E - \frac{1}{2}D$.

В одном случае можно вполне освободиться от указанной выше неопределенности, именно когда мы вычисляем лишь разности энергий для двух солей с одинаковым катионом. В этом случае мы сразу имеем из уравнения (38):

$$U_{XA} - U_{YA} = Q_{XA} - Q_{YA} + S_X - S_Y + J_X - J_Y. \quad (39)$$

Эта проверка была впервые произведена Борном и Фаянсом, и впоследствии особенно Гримм¹ использовал обширный термохимический материал для подсчета этих разностей энергии решеток и сделал отсюда важные выводы относительно химического характера солей.

На рис. 5 изображены значения этой разности энергий решеток в зависимости от катиона при различных анионах. Можно установить еще одну зависимость, если мы хотим исключить также и теплоты возгонки и работы ионизации. Для этого мы

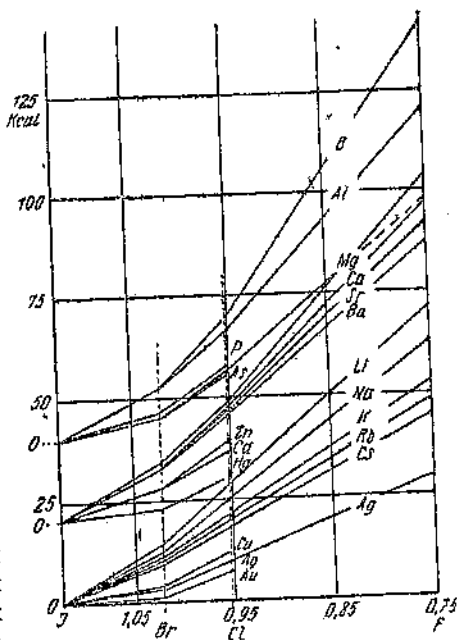


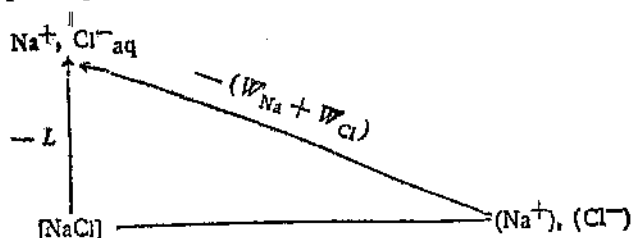
Рис. 5.

¹ H. G. Grimm. ZS. f. Phys. Chem. 102, 113, 141. 1922.

берем в рассмотрение так наз. взаимные пары солей, т. е. четыре соли, в которые входят два аниона и два катиона во всех возможных комбинациях, например NaCl, KCl, NaBr и KBr. Мы получим сразу:

$$U_{XA} + U_{YB} - U_{XB} - U_{YA} = Q_{XA} + Q_{YB} - Q_{XB} - Q_{YA}. \quad (40)$$

Фаянс расширил круговой процесс Борна, включив в него процесс растворения, как это показано ниже.



При этом используется то обстоятельство, что в слабом растворе существуют только свободные ионы, которые не имеют никаких признаков своего происхождения из той или иной соли. Таким образом в нарисованном выше круговом процессе мы, с одной стороны, непосредственно растворяем соль, причем освобождается теплота растворения L , — с другой стороны, твердая соль сначала разлагается на ионы, причем расходуется энергия решетки, и затем эти ионы растворяются в весьма большом количестве воды, причем для каждого рода ионов освобождается соответствующая „теплота гидратации“ W (в общем случае — теплота сольватации). Поэтому мы имеем уравнение:

$$\text{Теплота растворения} = (\text{сумме теплот гидратации}) - (\text{энергия решетки}) \quad (41)$$

Если мы напишем это уравнение для двух солей XA, YA и затем возьмем разность, то получим для теплот растворения:

$$L_{XA} - L_{YA} = -U_{XA} + U_{YA} + W_X - W_Y, \quad (41')$$

так что мы можем вычислить разность теплот гидратации для обоих катионов, именно $W_X - W_Y$, если мы знаем разность энергий решеток из вышеприведенных соображений. Если и в этом случае произвести вычисление для 4 солей, образующих взаимные пары, то получим:

$$L_{XA} + L_{YB} - L_{XB} - L_{YA} = -(U_{XA} + U_{YB} - U_{XB} - U_{YA}). \quad (41'')$$

Это соотношение имеет большую точность, чем выведенное ранее для теплот образования, так как теплоты растворения, вообще говоря, определяются точнее, чем теплоты образования. Относительно проверки по этой формуле энергий решетки, вычисленных теоретически на основе определенных допущений, что впервые делал Фаянс, мы будем говорить в гл. IV, § 5.

Повторим еще раз, что при изложенных здесь определениях энергии решетки не предполагается, что кристалл построен из готовых ионов. Это предположение делается лишь в том случае, когда мы желаем теоретически предвычислить энергию решетки. Определить же ее можно для любого тела так, как мы это сделали, — как работу, необходимую для разложения тела на свободные ионы. В ее вычисление входят лишь экспериментальные данные. Если бы соответствующие величины, как например работа ионизации атома углерода, были известны, мы могли бы, например, сразу вычислить энергию решетки твердого парафина, т. е. работу, необходимую для его разложения на свободные ионы углерода и водорода, хотя в его структуру несомненно не входят никакие ионы.

с) Наконец, можно вычислить подобным же образом еще целый ряд других величин. Например, мы находим работу диссоциации парообразной молекулы хлористого натрия, предполагая, что, с одной стороны, твердая соль, с затратой теплоты возгонки, непосредственно испаряется, распадаясь на молекулы, с другой стороны — что она сначала разлагается на свободные ионы с затратой энергии решетки, а затем эти ионы соединяются в парообразные молекулы с выделением теплоты диссоциации. Таким образом для вычисления теплоты диссоциации нужно знать, с одной стороны, теплоту возгонки, с другой стороны — энергию решетки, определенную по изложенным выше методам. И при этом вычислении также не предполагается, что парообразная молекула действительно построена из ионов.

§ 8. Поверхностное натяжение.¹ Если при абсолютном нуле разрезать пополам кристалл, то мы создадим две новых поверхности, величина каждой из которых есть O — поперечное сечение кристалла. Работа, которая была необходима для этого разрезания, равна величине энергии этих поверхностей, и так как при абсолютном нуле полная энергия равна свободной энергии, то и поверхностная энергия равна поверхностному натяжению σ . Следовательно, мы находим для этой работы величину $2O\sigma$.

¹ Ср. подобные же соображения у G. Jüger. Wien. Ber. 122, 969. 1913.

Теоретическое значение этой величины вычислено в § 6а в виде потенциальной энергии молекул кристаллов, расположенных по одну сторону плоскости, по отношению к молекулам другой стороны. При тогдашнем вычислении мы относили эту величину к сечению $O = r_0^2$. Следовательно, для поверхностного натяжения кристалла мы получаем следующее значение:

$$\sigma = \frac{1}{2r_0^2} \sum_{l, m, n} n \Phi_{lmn} \quad n > 0. \quad (42)$$

Для непосредственного измерения этой величины надежных методов неизвестно. Кузнецов¹ пытался произвести это измерение, ставя на кристалл острое лезвие и ударяя по нему с различной энергией, пока не происходило раскалывание. Он находит для NaCl $\sigma \sim 150 \text{ эрг/см}^2$.

Зависимость поверхностного натяжения от температуры для жидкостей определяется законом Этвеша.² Для кристаллов об этом нет никаких надежных данных — ни теоретических, ни экспериментальных.

¹ W. D. Kusnezow u. W. M. Kudrjawzewa. ZS. f. Phys. 42, 302. 1927.
W. D. Kusnezow u. N. A. Bessonow. ZS. f. Phys. 44, 226. 1927.

² Теорию см. E. Madelung. Phys. ZS. 14, 729. 1913; M. Born u. R. Courant, там же, 731.

ГЛАВА III

КОЛЕБАНИЯ В РЕШЕТКЕ

§ 1. Значение колебаний в теории решетки. Общие сведения о колебаниях в связанных системах. До сих пор мы занимались только статическими явлениями, т. е. все наши рассуждения были справедливы лишь для абсолютного нуля. При более высоких температурах мы должны учитывать влияние движений решетки. Этими движениями определяется, например, теплоемкость, тепловое расширение и влияние температуры на все другие рассмотренные явления (упругие постоянные, пьезоэлектричество и т. д.). Кроме того, колебания нужны нам при рассмотрении действия изменяющихся во времени сил на решетку, т. е. для рассмотрения оптики решеток. В этом последнем случае дело идет о вынужденных колебаниях, в остальных — о свободных.

Самая возможность говорить о колебаниях связана с тем, что направляющую силу при смещении точки решетки из положения равновесия, как уже было указано в гл. II, § 6, можно считать в первом приближении пропорциональную этому смещению (квазиупругая сила, закон Гука). При этом условии для силы из уравнения движения всегда получаются гармонические колебания. Однако для некоторых явлений нам приходится учитывать отступления от этого закона, т. е. члены высшего порядка в разложении силы в степенной ряд.

Если мы сначала будем рассматривать N одинаковых точек (атомов), связанных каждый со своим положением равновесия и притом так, что направляющая сила для всех них одинакова; если мы, кроме того, допустим, что все эти атомы могут двигаться лишь в одном определенном направлении (это последнее допущение служит лишь для упрощения), — то это движение можно описать следующим образом:

Одна из возможных форм движения состоит в том, что все атомы, кроме одного, находятся в покое, а этот последний совершает гармоническое колебание с частотой ν . Так как любой из N атомов можно считать колеблющимся, то мы имеем всего

N таких форм колебания. Любое движение всей системы можно рассматривать как наложение этих форм колебания. Эти формы колебания называют собственными колебаниями, и так как каждое из них является независимым, т. е. может быть возбуждено с интенсивностью, совершенно не зависящей от интенсивности остальных, то мы говорим о N степенях свободы. В рассматриваемом здесь случае независимых, т. е. несвязанных атомов, все N собственных колебаний имеют одинаковую частоту ν .

Свяжем теперь точки между собою так, чтобы сила определялась не расстоянием каждой точки от ее положения равновесия или не только этим расстоянием, но также и разностью расстояний каждых двух точек от их положений равновесия. Эта связь имеет два следствия. Во-первых, нельзя уже заставить одну точку в отдельности колебаться, когда все остальные остаются в покое; т. е. собственное колебание — движение, которое можно возбудить с произвольной интенсивностью независимо от других движений, имеет теперь другую форму. Вообще говоря, все точки будут участвовать в движении, но относительные амплитуды и разности фаз между отдельными точками будут различны при различных собственных колебаниях. Кроме того, и частоты собственных колебаний становятся неодинаковыми, собственные колебания расстроены друг относительно друга (хотя, конечно, частота колебаний всех атомов при каком-либо определенном собственном колебании одна и та же); однако, число N собственных колебаний (степеней свободы) не меняется. Кроме того, и в этом случае любое возможное движение может быть представлено путем наложения собственных колебаний.

В качестве примера этого процесса может служить обыкновенная струна, которая ведь также состоит из атомов. Если бы эти атомы были связаны с положением равновесия такими же силами, какими они связаны между собою, то эти системы имели бы очень большое число (N) собственных колебаний одинаковой весьма высокой частоты, порядка 10^{12} . Вследствие связи атомов между собою эти N собственных колебаний расстраиваются. Самым медленным является основное колебание целой струны с медленной акустической частотой. Это движение всей струны, в котором принимают участие все атомы с одинаковой частотой и с вполне определенными отношениями амплитуд, ясно иллюстрирует понятие о собственных колебаниях системы. Дальнейшие собственные колебания имеют также акустические частоты и являются просто обертонами струны. С точки зрения теории упругости для непрерывной среды должно быть беско-

нечно большое число обертонов, так как непрерывная среда может быть представлена состоящей из бесконечно большого числа частей. С атомистической точки зрения ряд обертонов должен обрываться, так как общее число собственных колебаний хотя и очень велико, но конечно (N или $3N$). Из акустики хорошо известно, что любые движения струны в акустической области можно рассматривать как наложение нескольких обертонов, как специальный случай представления любых движений путем наложения собственных колебаний.

Возьмем определенную систему, например струну, и сравним ее с системой такого же внутреннего строения, но состоящей из большего числа частиц. Сравним, например, две струны одинакового рода, одна из которых имеет вдвое большую длину, чем другая. Большую струну можно представить себе образованной путем связи двух струн такой длины, как более короткая. В таком случае, как нам известно, новая струна будет иметь вдвое больше собственных колебаний, и колебания вообще будут отличаться от колебаний более короткой струны (вследствие связи). Однако, можно показать, что это изменение главным образом касается длинных волн, для которых меняется и число, и форма волны, и частота, а для быстрых колебаний изменения весьма незначительны. В случае струны это легко понять, так как здесь, например, прибавляется совершенно новое основное колебание с удвоенной длиной волны, а также новые обертоны, представляющие собою целые кратные этой новой волны, имеющей вдвое меньшую частоту. Наоборот, в области коротких волн, где мы имеем весьма высокие номера обертонов, номера этих тонов, правда, совершенно меняются (примерно удваиваются), так как они теперь считаются по отношению к другому основному тону, но положение этих тонов и их форма, т. е. действительная физическая сторона дела, меняется лишь весьма незначительно. Общее число их, конечно, удваивается. Положение дел при этом в общем таково, как и должно быть с физической точки зрения; если мы рассматриваем ограниченную область, например, короткий отрезок, и исследуем колебания, длина волны которых мала по сравнению с размерами этой области, то, разумеется, все собственные колебания проходят по всей струне; когда мы удлиняем струну, то их число растет, но пропорционально удлинению, так что мы приближенно можем вести расчет таким образом, как будто бы они не проходили по всей струне, а были независимыми для каждого значительного участка. С физической точки зрения это означает, что мы здесь, как и

в других отделах физики материи, должны различать две группы величин: величины, обуславливаемые главным образом свойствами данного участка и носящие название удельных величин, и величины, зависящие от внешнего ограничения и называемые поверхностными величинами. Это разграничение полезно лишь в том случае, когда влияние поверхностных величин при увеличении размеров системы всё более отступает на задний план. Впоследствии мы покажем, что это относится и к колебаниям; здесь мы упомянем только, что Вейль¹ доказал в общей форме следующее положение:

В упругом теле, состоящем из непрерывно распределенной материи, медленные колебания вполне зависят от формы тела. Но закон распределения и частота для быстрых обертонов приближается к предельному закону, не зависящему от формы поверхности.

§ 2. Колебания в одномерной системе, состоящей из однородных частиц. Для ясности рассмотрим сначала цепь последовательных одинаковых частиц (одномерный кристалл). В положении равновесия эти частицы расположены вдоль прямой на определенных расстояниях r_1 друг от друга. Когда они выводятся из этого положения, на них действует направляющая сила, исходящая от соседних частиц. Предположим, что эта сила квазиупругая и пропорциональна разности смещений соседних частиц. Тогда мы можем разложить движение на три составляющих, одна из которых направлена вдоль цепи (продольное колебание); два других направлены перпендикулярно друг к другу и перпендикулярно к цепи (поперечные колебания). Формальные законы для всех них одинаковы, лишь численное значение направляющей силы будет для продольного колебания иное, чем для обоих поперечных колебаний. В дальнейшем мы будем говорить просто о колебании, причем можем подразумевать под ним любое из трех вышеупомянутых колебаний.

Задачу можно рассматривать математически двумя способами. Во-первых, можно взять цепь заданной длины и исследовать ее собственные колебания.² При этом мы получим распределение колебаний, связь между длиной волны и частотой и, наконец, соответствующую форму колебания. Однако, результат будет, по крайней мере, отчасти зависеть от длины цепи и от условий на

¹ H. Weyl. Math. Ann. 71, 441. 1911; Crelle's Journ. 141, 163. 1912; 143, 177. 1914; Rend. Palermo 39, 1. 1915.

² H. A. Wheeler и F. D. Murnaghan. Phil. Mag. 6, 146. 1928.

ее концах. Вместо этого можно, как это сделали вначале Борн и Карман¹ и как в большинстве случаев делает и теперь Борн,² рассматривать бесконечно длинную цепь. В этом случае, разумеется, уже нет стоячих волн, и нет смысла ставить вопрос о числе возможных собственных колебаний, так как оно, подобно числу атомов, бесконечно велико. Но зато можно определить частоту, соответствующую данной длине волны, и следовательно и скорость распространения, а также форму колебания. Затем можно приближенно перенести полученный результат с бесконечной цепи на кристалл конечных размеров, пока рассматриваемая длина волны мала по сравнению с размерами кристалла.

При пользовании этим последним методом математические операции ведутся следующим образом. Атомы нумеруются по порядку, исходя от любого атома, принимаемого за нулевой. Далее, обозначаем отклонения n -го атома из положения равновесия через u_n , массу атома через m и направляющую силу через α . Тогда уравнения движения будут:

$$m\ddot{u}_n = \alpha(u_{n+1} - u_n) + \alpha(u_{n-1} - u_n). \quad (43)$$

При этом предполагается, что каждая точка действует лишь на две соседних. Мы задаем движение в форме гармонического бегущего колебания с частотой ν , причем разность фаз между двумя соседними точками будем обозначать через φ . Наконец, амплитуду обозначим через U . Тогда выражение для движения будет:

$$u_n = Ue^{i(2\pi\nu t - \varphi n)}. \quad (44)$$

Подставляя (44) в (43), получаем зависимость между частотой и разностью фаз в соседних точках

$$\sin \frac{\varphi}{2} = \pi \sqrt{\frac{m}{\alpha}}. \quad (45)$$

На рис. 6 дана картина соответствующего движения. Посредством величины φ можно определить также и длину волны. В самом

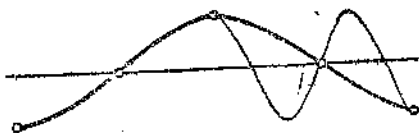


Рис. 6. Колебания цепи из частиц одного рода.

¹ M. Born u. Th. v. Kármán, Phys. ZS. 13, 297. 1912; 14, 65. 1913.
² M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes, 1 Aufl. Leipzig, 1923.

деле, фазы повторяются через n' частиц, где n' определяется соотношением

$$n'\varphi = 2\pi. \quad (46)$$

В таком случае ва длину волны можно считать

$$\lambda = n'r_0. \quad (46')$$

Детальное рассмотрение показывает, что для весьма больших длин волн φ весьма мало и частота весьма низка. Действительно, здесь мы имеем дело с движением цепи в целом, так что никакой направляющей силы не возникает. С уменьшением длины волны возрастает разность фаз между соседними частицами, а также и частота, так как с возрастанием разностей между отклонениями соседних частиц возрастает направляющая сила. В начале частота обратно пропорциональна λ , так что получается постоянная скорость распространения

$$v = \lambda \nu = \frac{2\pi r_0}{\varphi} \nu = r_0 \sqrt{\frac{\alpha}{m}}. \quad (47)$$

При дальнейшем уменьшении длины волны скорость распространения убывает по закону дисперсии

$$v = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{\alpha}{m}} \lambda \sin \frac{\pi r_0}{\lambda}. \quad (47')$$

Рис. 7. Спектр частот для случая частиц одного рода.

Из формулы (45) следует, что мы имеем максимум частоты при

$$\varphi = \pi, \quad \lambda = 2r_0, \quad v = v_0 = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{\alpha}{m}}. \quad (48)$$

В этом случае соседние частицы колеблются в противоположных фазах, и потому направляющая сила наибольшая. При дальнейшем формальном увеличении φ частота ν должна была бы снова уменьшаться, согласно рис. 7. Однако, эти большие значения φ физически не дают ничего нового. Ведь мы не должны забывать, что понятие длины волны построено для непрерывной среды. Здесь же движение определено лишь для мест нахождения отдельных атомов, и при данном расположении атомов можно

между ними поместить неограниченное число волн (рис. 6). Легко показать и математически, что описание движения с помощью длин волн, заключающихся между ∞ и $2r_0$ ($0 < \varphi < \pi$), является исчерпывающим. Действительно, область между $2r_0$ и r_0 ($\pi < \varphi < 2\pi$) дает, на основании соотношений:

$$\frac{1}{2}\varphi' = 2\pi - \varphi; \quad 0 < \varphi' < \pi; \quad e^{-i\varphi n} = e^{+i\varphi' n},$$

то же самое движение, но распространяющееся в противоположном направлении; длины волн между r_0 и $\frac{2}{3}r_0$ ($2\pi < \varphi < 3\pi$) тождественны с только что рассмотренным движением и т. д. Расчет распределения стоячих волн в конечной системе мы проведем ниже для трехмерного случая.

§ 3. Цепь из атомов двух родов. Цепь однородных атомов, которую мы до сих пор рассматривали, могла бы служить одномерной моделью для одноатомного элемента, например для металла. Предположим теперь, что мы имеем два рода атомов, расположенных попеременно, что представляет собою одномерную модель, например для каменной соли. Мы будем различать величины, относящиеся к атомам того и другого рода, соответственно одним и двумя штрихами, и перенумеруем оба рода атомов отдельно, так что, например, каждая частица 2-го рода будет носить тот же номер, что и предшествующая ей слева частица 1-го рода.¹ В таком случае мы будем иметь уравнения:

$$\begin{aligned} m' \ddot{u}'_n &= \alpha (u''_n - u'_n + \alpha (u''_{n-1} - u'_n)) \\ m'' \ddot{u}''_n &= \alpha (u'_{n+1} - u''_n + \alpha (u'_n - u''_n)) \end{aligned} \quad (49)$$

$$u'_n = U' e^{i(2\pi n t - \varphi n)}, \quad u''_n = U'' e^{i(2\pi n t - \varphi n)}. \quad (50)$$

Разумеется, частоту ν и разность фаз φ надо положить одинаковыми для обеих частиц, так как в противном случае мы не имели бы одной волны. Мы получаем для частоты колебаний и для отношения амплитуд решения:

$$\nu^2 = \frac{\alpha}{4\pi^2 m' m''} (m' + m'' \pm \sqrt{m'^2 + m''^2 + 2m' m'' \cos \varphi}) \quad (51)$$

¹ Борн проводит нумерацию под-ряд и обозначает в соответствии с этим через 2φ величину, соответствующую нашему φ .

$$\begin{aligned} \frac{U'}{U''} &= + \frac{e^{\frac{i\varphi}{2}}}{2 \cos \frac{\varphi}{2}} \left(1 - \frac{m''}{m'} \mp \sqrt{1 + \frac{m'^2}{m''^2} + 2 \frac{m''}{m'} \cos \varphi} \right) = \\ &= \frac{e^{\frac{i\varphi}{2}}}{\cos \frac{\varphi}{2}} \left(1 - \frac{2\pi^2 m''}{\alpha} v^2 \right), \end{aligned} \quad (52)$$

Для длины волны мы попрежнему берем определение

$$\lambda = \frac{2\pi r_0}{\varphi},$$

где r_0 есть расстояние между частицами одного рода.

Исследование решения проводится следующим образом. Возможны два типа движений, смотря по тому, выберем ли мы верхний или нижний знак. Если мы выбираем нижний знак, то получаем тип колебаний, который Борн и Карман называют „акустическим“. При $\varphi = 0$ имеем $U' = U''$ и частоту 0, т. е. вся цепь движется как одно целое, направляющие силы не возникают (рис. 8 а). С уменьшением длины волны частота возрастает, сначала опять-таки обратно пропорционально длине волны, т. е. в условиях постоянной скорости распространения

$$v = r_0 \sqrt{\frac{\alpha}{2(m' + m'')}}. \quad (53)$$

Амплитуды обеих частиц становятся неравными, но вообще говоря имеют одинаковое направление, т. е. частицы обоих родов располагаются на одной и той же волне. Мы предположим в дальнейшем, что $m' > m''$ (рис. 8 б). В таком случае U' , амплитуда более тяжелой частицы, будет, вообще говоря, больше, и притом это проявляется тем сильнее, чем меньше длина волны. Скорость распространения убывает с уменьшением длины волны соответственно случаю одноатомной цепи (дисперсия). Предельная частота достигается, как и в предыдущем случае, при $\varphi = \pi$ ($\lambda = 2r_0$). Эта предельная частота равна

$$v_0' = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{\alpha}{2m'}}. \quad (54)$$

При движении, соответствующем этому условию, более легкие частицы остаются в полном покое (рис. 8 с), а более тяжелые колеблются попеременно в противоположные стороны. Условия

аполне соответствуют движению одноатомной цепи при предельной частоте, причем дело обстоит таким образом, как будто бы более легких частиц вовсе не было. В этом случае частоту можно вывести и непосредственно, так как ускоряющая сила, действующая на частицу, равна $2 \cdot \alpha \cdot 2u$.

Если мы будем увеличивать далее разность фаз φ между двумя однородными частицами, $\pi < \varphi < 2\pi$, то получим опять-таки, как и в случае атомов одного рода, то же движение, что и при разности фаз $\pi > \varphi > 0$, лишь направление распространения волны меняется на обратное.

Нового рода движение (рис. 8 d) мы получаем, если возьмем в решении другой знак. Лучше всего здесь начать с $\varphi = \pi$, $\lambda = 2r_0$. В этом случае частота равна

$$\nu_0'' = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{\alpha}{2m''}}, \quad (55)$$

и движение состоит в том, что более тяжелые частицы остаются в покое, а более легкие движутся таким образом, что они попеременно имеют противоположные фазы, т. е. мы имеем движение, соответствующее самой короткой волне в цепи, состоящей из одних только легких частиц. И в этом случае формулу для частоты можно вывести непосредственно. Если теперь приближать φ к нулю, т. е. согласно нашему формальному определению увеличивать длину волны, то частота возрастает. Одновременно с этим тяжелые частицы приходят в колебание, но в направле-

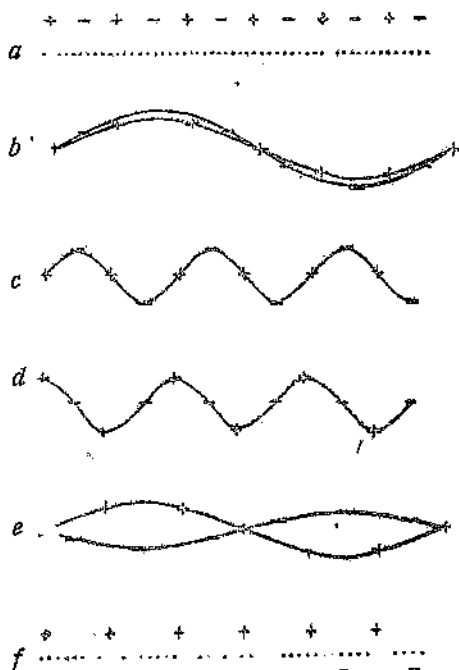


Рис. 8. Форма колебания в случае частиц двух родов. abc—акустическая ветвь:

a) $\varphi = 0$; b) $\varphi = \frac{\pi}{2}$; c) $\varphi = \pi$. def—опти-

ческая ветвь: d) $\varphi = \pi$; e) $\varphi = \frac{\pi}{2}$;

f) $\varphi = 0$.

нии, противоположном движению находящихся между ними легких частиц (рис. 8 е). Наконец, достигнув границы $\varphi = 0$, $\lambda = \infty$, мы получаем максимальную частоту

$$\nu''' = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{m' + m''}{2m'm''}}. \quad (56)$$

При этом все частицы первого рода колеблются в одной фазе, образуя неизменяемую прямую, точно также и частицы второго рода, которые, однако, колеблются в противоположном направлении (рис. 8 ф). Амплитуды при этом определяются условием сохранения центра тяжести $m'U' + m''U'' = 0$. И в этом случае частоту можно вывести непосредственно, рассматривая силы, действующие на отдельную частицу.

Разности фаз, превышающие π (или, что то же, длины волн, меньшие чем $2r_0$), повторяют и в этом случае ту же картину движения, давая лишь формально отличающееся описание процесса, причем при всяком возрастании φ на π направление движения меняется на обратное.

Заметим здесь еще, что довольно странное явление, обнаруживающееся при этом втором типе колебаний—возрастание частоты с возрастанием длины волны—обусловливается нашим несколько искусственным определением длины волны. Мы характеризовали эту последнюю движением частиц одного единственного рода, так что мы принуждены приписать бесконечно большую длину волны только что описанному движению, при котором все частицы одного рода движутся в одной фазе, между тем как при „естественном“ взгляде на движение, как видно из рисунка, мы скорее были бы склонны провести волну через частицы обоих родов и в таком случае приписали бы рассмотренному нами колебанию более короткую волну r_0 .

Борн называет эту вторую форму колебания, при которой разнородные частицы колеблются в противоположных фазах, оптическим колебанием, по причинам, о которых мы будем говорить впоследствии.

Область частот, относящаяся к оптическому колебанию, весьма узка, если массы частиц того и другого рода сильно разнятся (рис. 9). В самом деле, формула для частоты в этом случае будет

$$\nu = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{\alpha}{2m''}} \left[1 + \frac{1}{4} \frac{m''}{m'} (\cos \varphi + 1) \right] \quad (57)$$

и определяется почти исключительно меньшей массой, так как тяжелые частицы почти не движутся. Когда же обе массы при-

ближаются к равенству, то условия должны делаться подобными условиям цепи из атомов одного рода, которая была рассмотрена в предыдущем параграфе. Это совершается таким образом, что наивысшая частота акустического колебания и наименьшая частота оптического колебания все более сближаются между собою. Когда массы обеих частиц делаются равными, то колебания, которые мы раньше называли акустическими при $\varphi = \pi$ и оптическими при $\varphi = 0$, становятся тождественными. Мы имеем волну, в которой каждая вторая частица находится в покое, между тем как частицы 1, 5, 9 колеблются в одной фазе, а частицы 3, 7, 11 — в противоположной. При переходе к пределу только что названные движения оптической и акустической ветви различаются между собою лишь тем, что в них остаются в покое различные индивидуальные частицы. При точном проведении сравнения с одноатомной цепью предыдущего параграфа мы должны лишь обратить внимание на то, что счет частиц и соответственно с этим значение φ и длины волн будут различны.

Акустическая ветвь с $0 < \varphi < \pi$ соответствует движениям одноатомной цепи при $0 < \varphi < \frac{\pi}{2}$, оптическая ветвь с $\pi > \varphi > 0$ — движениям одноатомной цепи между $\frac{\pi}{2}$ и π ; этим восстанавливаются права вышеупомянутого „естественного“ определения длины волны.

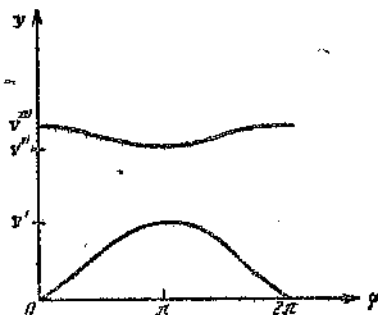


Рис. 9. Спектр частот для двух родов частиц. Вверху оптическая и ветвь, внизу акустическая.

§ 4. Возбуждение колебаний. Активные и неактивные колебания. В природе колебания решеток возбуждаются главным образом двумя способами. Во-первых — действием неправильных ударов соседних молекул (теплового движения). Эти удары могут вызывать все вышеуказанные виды колебаний. Во-вторых — действием периодических электромагнитных сил — бегущих волн. Предположим, что вдоль цепи бежит световая волна. При этом она вызывает в этой цепи вынужденное колебание ее собственной частоты. Однако, это вынужденное колебание и по своей форме должно соответствовать ей, т. е., говоря математи-

чески, возбужденное собственное колебание не может быть направлено перпендикулярно силе. На одноатомную цепь § 2 световая волна вообще не может действовать, так как цепь должна быть незаряженной в силу условия одинаковости всех частиц, так как они не могут все иметь заряд одного знака. В случае цепи с двумя видами частиц для нас имеет значение тот случай, когда частицы обоих видов имеют противоположные заряды, как это имеет место для гетерополярных солей. В этом случае волна стремится вызвать поперечное колебание, при котором частицы с противоположными зарядами колеблются в противоположных направлениях, т. е. колебание оптической ветви. Это можно выразить еще и другим способом. Вычислим полный момент короткого отрезка колеблющейся цепи. В случае, когда частицы обоих видов колеблются в одном и том же направлении, их действия во вне компенсируются, момент будет весьма мал. Если же они колеблются в противоположных направлениях, то момент — произведение расстояния на заряд — в случае максимального отклонения весьма значителен и меняется периодически. Следовательно, волна может производить работу, так как ведь работа равна скалярному произведению момента на силу поля.

Из оптических колебаний волна возбуждает те, которые соответствуют форме ее колебаний. Но так как практически всегда, пока мы не переходим за пределы области Лаймана к еще более коротким волнам, длина волны велика по сравнению с расстояниями между атомами, т. е. φ весьма мало, и кроме того кривая, выражающая связь между частотой и длиной волны, в этой области оптической ветви идет весьма полого (рис. 9), то без большой погрешности можно считать, что возбуждается форма колебаний с бесконечно большой длиной волны, при которой, следовательно, частицы обоих видов колеблются с частотой падающего света, не смещаясь друг относительно друга. Для амплитуды этих колебаний получается выражение:¹

$$u' = -\frac{m'' u''}{m'} = \frac{e \mathcal{E}_0}{4\pi^2 m' (\sqrt{m^2 - \nu^2})} \quad \nu'^{1/2} = \frac{m' + m''}{m' m''} \frac{\alpha}{2\pi^2}. \quad (58)$$

Мы имеем, следовательно, форму, подобную той, какая имеется в обычной теории дисперсии для колебаний отдельных молекул. Таким образом частоте ν'' соответствует полоса поглощения, или — при нагревании — полоса испускания, относительно ширины которой мы, однако, здесь ничего не можем сказать, так

¹ W. Dehlinger. Phys. ZS. 15, 276. 1914.

как мы ничего не знаем относительно определяющего ее затухания.

Таким образом оказывается, что для теплового движения могут иметь значение все колебания цепи, но оптически сказывается лишь граничная частота „оптической ветви“, что и послужило основанием для этого названия. Называют также активным то колебание, которое выражается в полосах поглощения и испускания, другие же — неактивными. Подробности будут изложены в дальнейшем.

§ 5. Трехмерная система. Распределение собственных колебаний в конечном кристалле. Обратимся теперь опять к случаю частиц одного рода, размещенных в простой кубической решетке. В этом случае мы должны при каждом направлении колебаний составить уравнение движения для каждой частицы. Пользуясь этим случаем, мы можем обобщить наши уравнения в двух направлениях. Во-первых, мы можем предположить, что и более отдаленные частицы создают направляющие силы, пропорциональные разности $u_{n+s} - u_n$, где s равно любому целому числу, а не только ± 1 . В таком случае конечные уравнения, вообще говоря, обращаются в уравнения с бесконечно большим числом членов; однако, это не меняет ничего по существу в общем результате §§ 1—3, а лишь делает формулы несколько более сложными. Во-вторых, мы можем ввести еще различные коэффициенты для частиц, у которых углы между соединяющей их линией и направлением колебаний различны. И это ничего не меняет по существу. В общем случае уравнение дисперсии дает по различным направлениям различные скорости распространения. Если мы вместо бесконечно большого кристалла имеем конечный кристалл из N атомов, то возможно всего $3N$ собственных колебаний, узловые плоскости которых для тетрагональных решеток взаимно перпендикулярны. При этом получаются уравнения дисперсии, которые для коротких волн не отличаются существенно от уравнений для бесконечно длинной цепи, и прежде всего и в этом случае самая короткая волна будет иметь длину $2a$. Наоборот, в сторону длинных волн спектр будет обрываться как раз на той волне, длина которой (или половина длины) будет равна размерам всего кристалла, и лишь при этих длинных волнах, как мы уже говорили, будет играть существенную роль внешняя форма кристалла. (Заметим кстати, что число настоящих собственных колебаний равно лишь $3N - 6$, а 6 остальных степеней свободы имеют частоту 0, а именно 3 перемещения и 3 вращения кристалла в целом).

Для подсчета числа собственных колебаний мы поступаем следующим образом. Представим себе тетрагональную решетку с длинами ребер $N'r_1$, $N'r_2$, $N'r_3$, причем общее число атомов $N = N'r_1 r_2 r_3$. В таком случае определенная стоячая волна характеризуется тем, что весь кристалл, имеющий форму параллелепипеда, разделяется на равные параллелепипеды тремя взаимно-перпендикулярными системами плоскостей, параллельных друг другу и сторонам кристалла. Мы характеризуем состояние колебаний указанием чисел узловых плоскостей в кристалле по трем направлениям, т. е. тремя числами n_1 , n_2 и n_3 .¹

Расстояние между двумя плоскостями, перпендикулярными к оси X , будет при этом, конечно, $\frac{N'r_1}{n_1 + 1}$ и т. д. Наибольшее число узловых плоскостей в каждом направлении может быть N' — или с достаточной точностью N . В этом случае узловые плоскости располагаются между каждыми двумя частицами, так как частицы колеблются поочередно в противоположных фазах, причем длина волны равна $2r_1$ и т. д. Мы получим обозрение совокупности всех возможных колебаний, изображая их в пространстве n , т. е. пользуясь трехмерной системой прямоугольных координат, в которой по осям координат откладываются n_1 , n_2 и n_3 . При этом получается кубическая решетка, каждая точка которой, определяемая целыми числами, изображает одно колебательное состояние, т. е. совокупность трех целых чисел n_1 , n_2 , n_3 . Эта решетка ограничивается пределами первого октанта (все n положительны) и образует в нем куб с длиной ребра N . В виду этого общее число колебательных состояний при этом состоянии поляризации равно $N'^3 = N$, а общее число всех колебаний (два взаимно-перпендикулярных поперечных и одно продольное) $3N$. В дальнейшем нам будет нужно число тех колебаний, для которых $n_1^2 + n_2^2 + n_3^2$ заключается между n^2 и $(n + dn)^2$. Если dn не слишком мало, то для определения этого числа мы поступаем следующим образом: вычисляем объем октанта шаровой оболочки, внутренний радиус которой равен n , а внешний $n + dn$. Этот объем равен $\frac{1}{8} \cdot 4\pi n^2 dn$. Вообще говоря, каждому кубу, имеющему объем 1, соответствует одна точка решетки. Следовательно, число точек решетки в указанном выше объеме

¹ А также состоянием поляризации, т. е. тем, будут ли колебания продольными или поперечными, и, в последнем случае, какое из двух взаимно-перпендикулярных направлений поляризации они имеют.

а значит и число точек решетки, удовлетворяющих вышеприведенному неравенству, будет определяться выражением $\frac{\pi}{2} n^3 dn$, если только толщина шаровой оболочки в несколько раз больше ребра куба, т. е. если, как уже указано, dn равно нескольким единицам. Для вычисления длины волны, соответствующей тройке значений n_1, n_2, n_3 , мы должны принять во внимание, что, разумеется, дело может идти лишь о едином колебании одной частоты, т. е. что мы имеем одну длину волны, а различие в расстояниях между узловыми плоскостями по трем осям вызывается тем, что волна распространяется под углом к стенкам кристалла и, отражаясь от них, образует стоячую волну. Поэтому мы характеризуем волну, помимо ее длины, еще тремя косинусами $\cos \vartheta_1, \cos \vartheta_2, \cos \vartheta_3$, определяющими направление нормали волны относительно осей. Бегущая волна, как известно, имеет форму

$$\sin 2\pi \left(\nu t - \frac{x \cos \vartheta_1 + y \cos \vartheta_2 + z \cos \vartheta_3}{\lambda} \right).$$

Стоячая волна, образуемая из нее после отражений, имеет в таком случае форму

$$\sin 2\pi \nu t \sin \frac{2\pi x \cos \vartheta_1}{\lambda} \sin \frac{2\pi y \cos \vartheta_2}{\lambda} \sin \frac{2\pi z \cos \vartheta_3}{\lambda}.$$

В виду этого расстояния между узловыми плоскостями в трех направлениях равны

$$\frac{\lambda}{2 \cos \vartheta_1}, \frac{\lambda}{2 \cos \vartheta_2}, \frac{\lambda}{2 \cos \vartheta_3} \quad (\text{формула Брэгга}) \quad (59)$$

и мы получаем

$$1 = \cos^2 \vartheta_1 + \cos^2 \vartheta_2 + \cos^2 \vartheta_3 = \frac{\lambda^2}{4N^2} \left(\frac{n_1^2}{r_1^2} + \frac{n_2^2}{r_2^2} + \frac{n_3^2}{r_3^2} \right), \quad (60)$$

если пренебречь 1 по сравнению с n . Если мы теперь поставим вопрос о распределении длин волн, то мы должны будем вычислить объем эллипсоидальной оболочки (60), как ранее вычисляли объем шаровой оболочки. Отсюда получаем для числа собственных колебаний данного характера поляризации, длина волны которых заключается между λ и $\lambda + d\lambda$,

$$4\pi N r_1 r_2 r_3 \frac{d\lambda}{\lambda^4} = 4\pi V \frac{d\lambda}{\lambda^4}. \quad (61)$$

Для пересчета на частоты необходимо ввести закон дисперсии.

Считая в первом приближении скорость распространения не зависящую от длины волны, мы получаем из (61)

$$4\pi V \frac{v^2}{|v|^3} dv.$$

Однако, указанное число колебаний не является полным, так как для каждого направления распространения мы имеем, во-первых, два поперечных колебания со взаимно-перпендикулярными направлениями колебаний (в оптике — направлениями поляризации) и сверх того одно продольное колебание, так что для общего числа колебаний в пределах интервала частот dv мы получаем формулу

$$4\pi \left(\frac{1}{v_{1f}^3} + \frac{1}{v_{2f}^3} + \frac{1}{v_f^3} \right) V v^2 dv. \quad (62)$$

Для кристаллов, не принадлежащих к кубической системе, скорости звука, вообще говоря, зависят от направления. Гопф и Лехнер,¹ а также Ферстерлинг² пытались учесть это обстоятельство. Для кубических кристаллов формула упрощается:

$$4\pi \left(\frac{2}{v_f^3} + \frac{1}{v_f^3} \right) V v^2 dv. \quad (62')$$

Скорости звука, строго говоря, нужно брать по формуле дисперсии; однако зачастую можно приближенно вести подсчеты, пользуясь предельной скоростью для длинных волн.

В случае двухатомных простых кристаллов, как напр. каменной соли, мы имеем и здесь условия, легко выводимые путем обобщения из одномерного случая. Мы опять-таки получаем три акустических ветви, закон дисперсии в которых и для конечного кристалла весьма похож на закон § 3, так что эти акустические колебания охватывают широкий интервал частот, начиная с весьма низкого „упругого“ или „акустического“ значения для макроскопического основного колебания всего кристалла и вплоть до наивысшей частоты ν' (§ 3). Для кристалла, состоящего из N молекул по химической формуле, т. е. содержащего по N частиц того и-другого рода, имеется всего $3N$ соб-

¹ L. Hopf u. G. Lechner. Verh. d. D. Phys. Ges. 16, 643. 1914.

² K. Försterling. Ann. d. Phys. 61, 549. 1920; ZS. f. Phys. 3, 9. 1920; 8, 251. 1922.

ственных колебаний акустической ветви,¹ которые и здесь распределены согласно выражению (62). Кроме того, имеется еще $3N$ собственных колебаний оптической ветви. Распределение этих последних в отношении длин волн дается выражением (60), однако их частоты, как и в § 3, сосредоточены в сравнительно узких пределах. Когда обе частицы обладают весьма различными массами, то можно считать, что $3N$ колебаний оптической ветви имеют одинаковую частоту, и рассматривать это движение, как колебание неизменяемых частных решеток друг относительно друга. Только это колебание и может возбуждаться оптическим путем. В случае бинарной гетерополярной соли кубической системы мы, в виду этого, можем ожидать в инфракрасной области появления одной единственной полосы поглощения (остаточные лучи). В случае соли, не принадлежащей к кубической системе, эта полоса распадается на три полосы, соответственно трем направлениям колебаний. Чтобы дать специальные формулы для соответственных колебаний оптических ветвей, мы подставляем в уравнения движения, подобные (49), силы, выводимые из (22). При этом ограничиваются бесконечно длинными волнами, т. е. предельною частотой ν'' , при которой частичные решетки колеблются друг относительно друга как одно целое. В таком случае получаем для амплитуд этих колебаний, в случае центрированных диагональных решеток с двумя родами частиц уравнение:

$$(2\pi\nu'')^2 (u_1 - u_2) - V \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) D (u_1 - u_2) = 0,$$

где V — молярный объем.

Отсюда предельная частота

$$\nu''/2 = \frac{1}{4\pi^2} V \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} D. \quad (63)$$

Для акустических ветвей трудно вычислить точную формулу дисперсии. Проще найти скорости распространения для очень длинных волн, зависящие, вообще говоря, от направления. Согласно замечанию к (62'), зачастую можно приближенно пользоваться этим выражением для вычисления распределения собственных колебаний, беря среднее по всем направлениям. Для вычисления поступают так же, как и ранее, и тогда получаются для амплитуд следующие уравнения, в которых ρ означает плот-

¹ Причем и здесь включаются три перемещения и три вращения,

ность $\frac{M_1 + M_2}{V}$; $\cos \vartheta_1, \cos \vartheta_2, \cos \vartheta_3$ — косинусы углов, образуемых направлением луча с осями:

$$\rho v^2 u_{0x} = u_{0x} \left[\left(A - B + \frac{C^2}{D} \right) \cos^2 \vartheta_1 + B - \frac{C^2}{D} \right] + \\ + \left(2B - \frac{C^2}{D} \right) \cos \vartheta_1 (u_{0y} \cos \vartheta_2 + u_{0z} \cos \vartheta_3).$$

Скорость распространения получается при этом приравниванием нулю определителя

$$\begin{vmatrix} \left(A - B + \frac{C^2}{D} \right) \cos^2 \vartheta_1 - \rho v^2 + B - \frac{C^2}{D}, & \left(2B - \frac{C^2}{D} \right) \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2, & \left(2B - \frac{C^2}{D} \right) \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_3, \\ \left(2B - \frac{C^2}{D} \right) \cos \vartheta_2 \cos \vartheta_1, & \left(A - B + \frac{C^2}{D} \right) \cos^2 \vartheta_2 - \rho v^2 + B - \frac{C^2}{D}, & \left(2B - \frac{C^2}{D} \right) \cos \vartheta_2 \cos \vartheta_3, \\ \left(2B - \frac{C^2}{D} \right) \cos \vartheta_3 \cos \vartheta_1, & \left(2B - \frac{C^2}{D} \right) \cos \vartheta_3 \cos \vartheta_2, & \left(A - B + \frac{C^2}{D} \right) \cos^2 \vartheta_3 - \rho v^2 + B - \frac{C^2}{D} \end{vmatrix} = 0 \quad (64)$$

Для случая, когда величина

$$\frac{3B - 2 \frac{C^2}{D} - A}{A - B + \frac{C^2}{D}},$$

служащая мерой анизотропии, мала, Борн и Карман дали следующее приближенное решение:

$$\left. \begin{aligned} \rho v_1^2 &= B - \frac{C^2}{D}; \\ \rho v_2^2 &= B - \frac{C^2}{D} - 2 \left(3B - 2 \frac{C^2}{D} - A \right) (\cos \vartheta_2 \cos \vartheta_3 + \\ &\quad + \cos \vartheta_3 \cos \vartheta_1 + \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2); \\ \rho v_3^2 &= A + 2 \left(3B - 2 \frac{C^2}{D} - A \right) (\cos \vartheta_2 \cos \vartheta_3 + \\ &\quad + \cos \vartheta_3 \cos \vartheta_1 + \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2). \end{aligned} \right\} \quad (64')$$

§ 6. Более сложные кристаллы. В случае более сложной основной группы,¹ состоящей более чем из 2 различных точек (например из s точек), дело обстоит таким образом. Мы имеем в кристалле из N клеток $3N$ акустических колебаний, распределяющихся по длинам волн так же, как и прежде. Частоты и в этом случае изменяются почти от нуля до наивысшего предела, хотя точный закон дисперсии, вероятно, весьма сложен и был выведен лишь для немногих случаев.² Кроме того, имеется $3(s-1)N$ оптических колебаний с $3(s-1)$ граничными частотами для длинных волн. В точных количественных данных ощущается весьма большой недостаток.

Известны следующие предельные случаи:

а) Бинарные соли, у которых один из ионов не является простым, а представляет собою радикал, например CaCO_3 . Здесь мы имеем наряду с акустическими колебаниями 3 весьма близких между собою предельные частоты (низкие), соответствующие колебанию ионной решетки Ca относительно ионной решетки CO_3 . Кроме того, должны существовать еще 3×3 предельных частоты, которые можно рассматривать главным образом как колебания внутри иона CO_3 . Конечно, такое разделение является лишь приближенным. Условием его является то, что силы, связывающие между собою составные части сложного иона, гораздо значительнее, чем силы, удерживающие самый ион радикала на месте. В этом случае N колебаний каждой группы расположены так близко друг к другу, что в результате их сложения можно получить такую форму колебания, при которой практически колеблются друг относительно друга лишь части одного индивидуального иона радикала, так что при этом всю совокупность колебаний можно описать следующим образом: во-первых, $3N$ акустических колебаний, при которых колеблется практически вся решетка в целом; во-вторых, колебания сложных ионов друг относительно друга, т. е. для CaCO_3 $3N$ колебаний, для $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ — $6N$ и т. д. Здесь, в случае некоторого различия между массами ионов, колеблется главным образом неизменяемая решетка анионов относительно неизменяемой решетки катионов. Эти колебания (остаточные лучи) лежат в области 20μ — 100μ . Наконец, мы имеем колебания составных частей сложного иона друг относительно друга, кото-

¹ Ср. статью Niggli, Handb. d. Experim.-Phys. 7/1.

² М. Born и Th. Kármán, l. c.; M. Born, Ann. d. Phys. 44, 605, 1914; H. Thirring, Phys. ZS. 15, 127, 180, 1914,

рые мы во многих случаях можем рассматривать как N тождественных групп по $3(s-2)$ колебаний.¹ Эти $(s-2)$ колебаний определяются одним лишь сложным ионом и повторяются тождественно для каждого из N ионов. Вследствие значительно большей величины сил они имеют значительно более короткие длины волн и лежат между 10μ и 3μ . Ашкинасс,² Кобленц, Пфунд³ и Кл. Шефер⁴ показали, что эти длины волн не меняются заметно, когда мы рассматриваем ион одного и того же радикала в различных солях. Это значит, что, с одной стороны, фактически силы внутри иона радикала можно считать независимыми от того, в каком окружении он находится, с другой — что сверх того, и связь с этим окружением не изменяет заметно колебаний. Все эти результаты основываются на том, что силы внутри иона велики по сравнению с силами между ионами. Если мы будем уменьшать силы, действующие внутри иона, так что они будут приближаться по величине к силам между ионами, то спектр этой группы колебаний будет расширяться. Мы будем уже не в состоянии рассматривать по отдельности колебания каждого отдельного иона, а должны будем говорить о колебаниях всей решетки, которые охватывают целый интервал частот, как и для акустической ветви. Но помимо этого, в данном случае этот спектр частот будет зависеть еще и от того, с чем связан ион радикала, т. е. например в случае сложного аниона — от катиона, и это даже и в том случае, если силы внутри сложного иона несколько не изменятся, просто в силу относительного возрастания эффекта связи.

До сих пор мы говорили о $3(s-2)$ разновидностях колебаний внутри иона. Однако, не все они, вообще говоря, будут активными. Если мы, например, будем рассматривать ион SO_4 и при этом предположим, что четыре атома O расположены в виде тетраэдра вокруг S , и кроме того — что распределение зарядов обладает тою же степенью симметрии, что и это геометрическое расположение, так что напр. отрицательный заряд перемещается вместе с O (это, однако, вовсе не должно означать,

¹ В случае двух ионов, как для CaCO_3 ; $3(s-3)$ в случае трех ионов, как для $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, и т. д.

² E. Aschkinass. Ann. d. Phys. 1, 42. 1900.

³ W. W. Coblentz. Carn. Inst. Wash. 1905, 1906; A. H. Pfund. Astrophys. Journ. 24, 19. 1906; L. B. Morse. Astrophys. Journ. 26, 229. 1907; H. A. Clark. Astrophys. Journ. 35, 48. 1912.

⁴ Cl. Schaefer u. M. Schubert. Ann. d. Phys. 50, 283. 1916; ZS. f. Phys. 7, 297, 309, 313. 1921; Cl. Schaefer u. M. Thomas. ZS. f. Phys. 12, 330, 1923; O. Reinkober. ZS. f. Phys. 3, 318. 1920; 5, 192. 1921.

что сам ион SO_4 состоит из ионов), то этот ион SO_4 , разумеется, не является диполем, т. е. не обладает электрически моментом, но и в электрическом отношении имеет высшую симметрию тетраэдра. Мы видим сразу, что одним из возможных типов колебания является колебание сжатия, при котором система остается геометрически подобною себе, т. е. четыре атома O движутся радиально в одной фазе. При этом колебании электрический момент все время остается равным нулю, следовательно оно является неактивным, т. е. не обнаруживается в поглощении, испускании или дисперсии. Деннисон¹ непосредственно вычислил для ряда молекул возможные формы колебаний и частоты. Поскольку дело касается геометрических соотношений, его результаты, согласно вышеуказанному, можно непосредственно перенести на колебания сложных ионов в решетке. Исходя из чисто геометрических соображений, Брестер² провел для различных расположений общее обсуждение числа различных возможных частот (одна или несколько частот могут совпадать с другими, т. е. образовывать двойные или тройные колебания, причем уравнение частот будет иметь двойные или тройные корни) и оптической активности этих колебаний. Он находит, например, для группы, подобной CO_3^{--} , NO_3^- , ClO_3^- , когда размещение атомов обладает симметрией равностороннего треугольника, одно активное простое колебание, направленное перпендикулярно к плоскости треугольника, и 2 активных двойных колебания в этой плоскости, а также одно неактивное. Мы видим сразу, что первое активное колебание состоит из колебания атома C в направлении, перпендикулярном к плоскости треугольника, между тем как три атома O колеблются в противоположном направлении, не смещаясь друг относительно друга. Если треугольник деформируется, обращаясь в равнобедренный, то мы имеем шесть активных колебаний. К. Шефер и М. Шуберт³ находят для FeCO_3 один максимум отражения у $11,5 \mu$, если электрический вектор падающего света направлен параллельно оптической оси, т. е. перпендикулярно к плоскости иона CO_3 , и два максимума у $6,77 \mu$ и $13,54 \mu$, если он перпендикулярен оси, т. е. лежит в плоскости треугольника. Согласно Брестеру, эти максимумы отражения следует приписать собствен-

¹ D. M. Dennison. Phil. Mag. 1, 202. 1926.

² C. J. Brester. Diss. Utrecht, 1923; ZS. f. Phys. 24, 324. 1924. (Пазвиг и упрощение работ Брестера см. E. Wigner. Gött. Nachr. 1930, 133; A. D. Fokker. Physica. 13, 1, 65. 1933. Ped.).

³ Cl. Schaefer u. M. Schubert. Ann. d. Phys. 50, 283. 1916.

ным колебаниям в плоскости треугольника (два) и перпендикулярно ей (один), и потому экспериментальный результат хорошо согласуется с теоретическим предсказанием, хотя автор настоящей статьи не уверен, не является ли вторая длина волны для колебания в плоскости обертоном первой, так что второе собственное колебание в плоскости надо искать где-либо в другом месте. У известкового шпата имеются максимумы у $6,56 \mu$, $11,38 \mu$ и $14,16 \mu$, причем максимумы у $6,56 \mu$ и $14,16 \mu$ являются двойными. Брестер полагает, что простое колебание у $11,38 \mu$ следует приписать колебанию перпендикулярно плоскости, а два двойных колебания у $6,56 \mu$ и $14,16 \mu$ — колебаниям в плоскости, разделившимся вследствие деформации. Однако, по мнению автора, столь же возможно, что в действительности два колебания у $6,56 \mu$ соответствуют двум колебаниям равно-стороннего треугольника в плоскости, а два колебания у $14,16 \mu$ просто представляют собою обертоны первых.

Помимо этого, Брестер произвел также и для колебаний всей решетки, в случае более сложной основной группы, исследование вопроса: какие из них должны быть активными? Мы видели уже в предыдущем параграфе, что у бинарных солей, как например галоидных соединений щелочных металлов или цинковой обманки, должно существовать лишь одно единственное колебание, соответствующее единственной оптической ветви. Это колебание для NaCl расположено около 50μ . В действительности же и в области более коротких волн имеется весьма значительное поглощение, например у 6μ оно весьма хорошо известно. Впервые Рейнкобер¹ провел измерение всего инфракрасного спектра поглощения бинарной соли LiF и при этом нашел поглощение у $17,1 \mu$, у $8,6 \mu$ и $5,8 \mu$. Поглощение у $17,1 \mu$ есть то, которого мы должны ожидать для колебания ионов лития относительно ионов фтора; оно имеет меньшую длину волны, чем обычно, вследствие весьма незначительной массы соответствующих ионов. Поглощение же у более коротких волн может быть истолковано лишь как обертоны, как и в других упомянутых случаях. Однако, появление этого обертона требует новых допущений, о которых будет говориться ниже — в § 13.

в) Другую группу сложных кристаллов, подвергавшуюся рассмотрению, представляют органические молекулы. И здесь можно прежде всего выделить $3N$ колебаний, которые надо рассматривать как акустическую ветвь, как колебания всего кристалла;

¹ Q. Reink ober. ZS. f. Phys. 39, 437. 1927.

эти колебания охватывают широкий интервал частот, начиная почти с нуля. Значительно сложнее истолкование остальных колебаний. Дело в том, что по данным опыта¹ несколько полос поглощения, имеющих в парах соответствующих органических веществ, почти без изменения появляются и в твердом состоянии.

Это показывает, что по крайней мере эти специальные колебания остаются почти без изменения при включении их в решетку. Кроме того, целый ряд колебаний этого рода являются общими для весьма многих соединений, и поэтому авторы, цитированные в примечаниях, пытаются приписать их определенным связям, появляющимся во всех этих соединениях, рассматривая связь, как упругую пружину между двумя атомами. Так, колебание у 28μ приписывается связи CC , колебание у $6,5 \mu$ — связи CN и у 6μ — связи NH . Мы уже говорили, что вообще колебание, даже при неизменяющихся силах, меняется от присоединения новых составных частей, так что на первый взгляд удивительно, что в различных молекулах одной и той же связи соответствует одинаковая частота. Однако, легко убедиться, что по крайней мере в случае оптически активного колебания, в силу его специальной формы, например удлинение углеродной цепи не имеет никакого значения. До сих пор еще остается известный произвол в перечислении и истолковании отдельных колебаний, однако Салант² и Эндрьюс³ смогли удовлетворительно выразить теплоемкость органических веществ (ср. § 9 и статью Эйкена в *Handb. d. Exp.-Phys.* 8). При этом Эндрьюс вводит допущение, что одна группа $3N$ колебаний может рассматриваться как вращательные колебания всей молекулы (подобные вращательные колебания появляются также и у сложных ионов в качестве, по большей части, неактивных колебаний).⁴

§ 7. Дисперсия. Для того, чтобы уяснить себе дисперсию у кристаллов, начнем с простейшего случая. При этом мы дол-

¹ J. W. Ellis, *Phys. Rev.* 23, 48. 1924; 47, 298. 1926; *Proc. Nat. Acad. Amer.* 13, 202. 1927; E. O. Salant, *Proc. Nat. Acad. Amer.* 12, 74. 1926; E. K. Bell, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 47, 2811. 1925; W. Henri, *La structure des molécules*. Paris, 1925; W. W. Coblentz, *Carn. Inst.*, 1906.

² E. O. Salant, *Proc. Nat. Acad. Amer.* 12, 334, 370, 419. 1926.

³ D. H. Andrews, *Suppl. Leid. Comm.* 56. 1926; *Proc. Kon. Ak. Wet. Amst.* 29, 744. 1926.

⁴ За последнее время к исследованию собственных колебаний решетки с успехом применен эффект Рамана; ср. S. G. Placzek, *Phys. ZS.* 70, 84. 1931; G. Placzek и E. Teller, *Phys. ZS.* 81, 709. 1933. (Ред.)

жны ограничиться классической электронной теорией дисперсии, совершенно не касаясь квантовой. Возьмем для начала простой кубический кристалл типа каменной соли. Пишем для него, как мы это уже делали в § 4, уравнение вынужденных колебаний в виде

$$\left. \begin{aligned} m' u' + \alpha (2u' - 2u'') &= e \mathcal{E} \\ m'' u'' + \alpha (2u'' - 2u') &= -e \mathcal{E} \end{aligned} \right\} \quad (65)$$

Вычисляем отсюда поляризацию 1 см^3 :¹

$$\begin{aligned} \mathfrak{P} &= \frac{4}{r_0^3} \cdot e (u' - u'') = \frac{4}{r_0^3} e u' \left(1 + \frac{m'}{m''} \right) = \\ &= \frac{4}{r_0^3} \frac{e^2 \mathcal{E}}{4\pi^2} \frac{m' + m''}{m' m''} \frac{1}{\sqrt{1/2} - \gamma^2} \end{aligned} \quad (66)$$

(для $\gamma''' \text{ см. (58), (63)}$), и получаем затем показатель преломления из формулы

$$n^2 - 1 = \frac{4\pi \mathfrak{P}}{\mathcal{E}} = \frac{4}{\pi r_0^3} e^2 \frac{m' + m''}{m' m''} \frac{1}{\sqrt{1/2} - \gamma^2}. \quad (67)$$

Теперь возникает важный вопрос, обсуждавшийся Борном² и Делингером,³ нужно ли в первой части (65) писать действительную электрическую силу или т. наз. возбуждающую силу $\mathcal{E}$, а именно сумму силы поля и силы Лоренц-Лоренца $\mathcal{E} + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P}$. Эта последняя вводится в изотропных телах и вызывается влиянием окружающих, также поляризованных, молекул или, как можно сказать иначе, влиянием индуктированных зарядов, размещенных на внутренней поверхности полости, окружающей рассматриваемую молекулу. Если мы включим силу Лоренц-Лоренца, то уравнения будут:

$$\left. \begin{aligned} m' u' + \alpha \cdot 2 (u' - u'') &= e \left(\mathcal{E} + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P} \right) \\ m'' u'' + \alpha \cdot 2 (u'' - u') &= -e \left(\mathcal{E} + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P} \right) \end{aligned} \right\} \quad (65')$$

¹ Здесь r_0 есть расстояние между двумя анионами; в кубе r_0^3 помещаются четыре молекулы.

² M. Born, Phys. ZS. 19, 539, 1918; Berl. Ber. 604. 1918.

³ W. Dehlinger, Phys. ZS. 15, 276, 1914.

$$\frac{4e}{r_0^3} (\bar{u}' - \bar{u}'') + 2\alpha \frac{m' + m''}{m' m''} (u' - u'') \cdot \frac{4e}{r_0^3} =$$

$$= \frac{4e^2}{r_0^3} \frac{m' + m''}{m' m''} \left(\mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P} \right)$$

$$\mathfrak{P} = \frac{n^2 - 1}{4\pi} \mathfrak{E} = \frac{4e}{r_0^3} (u' - u'') \quad (66')$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4e^2}{3r_0^3} \frac{m' + m''}{\pi m' m''} \cdot \frac{1}{v_0^2 - v^2} \quad (67')$$

Борн дает на поставленный вопрос отрицательный ответ, Делингер — положительный. Для решения спора надо просто посмотреть, что мы понимаем под направляющей силой $\alpha(u' - u'')$. Вообще говоря, в нее можно включить, следуя Борну, все силы, исходящие от соседних молекул, следовательно и чисто-дипольные силы, вызываемые смещением соседних молекул. В этом случае уже не нужно вводить силу Лоренц-Лоренца, между тем как по Делингеру эта часть (дипольные силы) просто не включается в $\alpha(u' - u'')$, и потому ее приходится вводить отдельно. Соответственно этому и величина v''^2 или v_0^2 в уравнениях (67) и (67') имеет различное значение: в первом она означает фактически существующую частоту, во втором — ту, которая существовала бы при отсутствии силы Лоренц-Лоренца. Для случая инфракрасных собственных колебаний, основанных на движении всего иона, разумеется, трактовка Борна является единственно целесообразной.

В общем случае, однако, для выражения дисперсии этого недостаточно, а приходится еще допускать существование „колебаний электронов“ внутри атома. При этом может уже оказаться целесообразным выделение части силы, зависящей от общей поляризации. В качестве направляющей силы для колебаний электронов мы вводим теперь величину, которая была бы равна направляющей силе в свободном ионе, если бы не имело места непосредственное влияние решетки на ион (деформация).¹ Воздействие, вызываемое только поляризацией соседних молекул в поле световой волны, при этом целесообразно выделить в форме силы Лоренц-Лоренца. В этом случае мы получаем формулу дисперсии

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4e^2}{3r_0^3 \pi} \left\{ \frac{m' + m''}{m' m''} \frac{1}{v_0^2 - v^2} + \sum_i \frac{\rho_i}{m_{EI}} \frac{1}{v_i^2 - v^2} \right\}. \quad (68)$$

¹ K. Fajans и G. Joos. ZS. f. Phys. 23, 1. 1924.

Здесь первый член соответствует колебаниям ионов, остальные — колебаниям электронов в ионе. Частота ионных колебаний при этом, впрочем, не имеет непосредственного значения, а соответствует величине ν_0^2 в уравнении (67'), а частоты электронных колебаний соответствуют частотам, имеющимся в свободном ионе. Чисто алгебраически можно всегда привести формулу дисперсии к виду ¹

$$n^2 - 1 = \frac{4e^2}{r_0^3} \left\{ \frac{C_0}{\nu'^2 - \nu^2} + \sum_i \frac{C_i}{\nu_i^2 - \nu^2} \right\}, \quad (69)$$

в котором она является уже у Дюре и который дает также и Борн.² В этом уравнении величины ν_i представляют собою действительные частоты собственных колебаний, имеющихся в твердом теле, которые, вообще говоря, значительно сдвинуты в сторону длинных волн по сравнению с собственными колебаниями свободного иона,³ так как сила Лоренц-Лоренца, т. е. действие одинаково поляризованных соседних молекул противодействует направляющей силе собственного иона на электрон. Вместе с тем числители дробей уже не связаны просто с „числами электронов“ в свободных ионах, т. е. с интенсивностями соответственных линий поглощения свободных ионов, а зависят по Борну от „собственных моментов“, т. е. от относительных интенсивностей собственных колебаний, проходящих через всю решетку. Борн рассматривает нормально также и движение внутри ионов, как связанное лоренц-лоренцевской силой движение во всей решетке, и соответственно этому пишет целый ряд собственных колебаний по типу уравнения (43). Конечно, такой метод является последовательным, однако часто большую наглядность дает ведение вычислений так, как мы это сделали.

Из формул для показателя преломления можно получить статическую диэлектрическую постоянную, полагая частоту равную 0. С другой стороны, как мы уже говорили, в оптической области часть, зависящая от колебаний решетки, не имеет значения. Поэтому из хода показателя преломления в оптической области можно вычислить относящиеся к электронам слагаемые уравнения (68) или (69), и вычтя их из всего выражения, опре-

¹ T. H. Havelock. Proc. Roy. Soc. London, 86, 1. 1912; M. Planck. Berl. Ber. 740. 1904; 382. 1905; K. F. Herzfeld u. K. L. Wolf. Ann. d. Phys. 78, 35. 1925.

² M. Born. Atomtheorie des festen Zustandes. 2 Aufl. Leipzig. 1925.

³ Ср. например K. F. Herzfeld. Phys. Rev. 29, 701. 1927.

делить часть, зависящую только от колебаний решетки. Делингер и Борн¹ определяют по формуле (69) показатель преломления в оптической области и обозначают его через n_0 или пишут $n_0^2 = \epsilon_0$. При этом, конечно, в сущности говоря, определяется показатель преломления для частоты, отличной от нуля, но если из целого ряда измерений при различных частотах экстраполировать на частоту нуль, то получаются только слабые, зависящие от электронов, между тем как инфракрасный член дал бы новый подъем кривой лишь при гораздо более длинных волнах. При этом получаем для диэлектрической постоянной выражение

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{4e^2}{r_0^3} \frac{C_0}{\sqrt{1 + \lambda^2}}. \quad (70)$$

Борн пишет вместо этого

$$\epsilon - \epsilon_0 = \frac{4e^2}{r_0^3} \frac{m' + m''}{\pi m' m''} \frac{\lambda^2}{c^2},$$

решает это уравнение относительно длины волны и получает таким образом для бинарной соли

$$\lambda_0^2 = \frac{c^2 \pi (\epsilon - \epsilon_0) M' M''}{e^2 N_L \rho} = 3,367 \frac{(\epsilon - \epsilon_0) M' M''}{\rho}, \quad (71)$$

где M — эквивалентные веса, ρ — плотность, N_L — число Авогадро. Вычисленная таким образом длина волны сравнивается с остаточными лучами Рубенса. Недостаточно удовлетворительное согласие смог объяснить Ферстерлинг,² который указал, что измеряемая длина волны остаточных лучей, т. е. длина волны максимума отражения λ_m не совпадает с собственной длиной волны колебания, так как отражение зависит не только от поглощения, но также в значительной мере и от показателя преломления, максимум которого сдвинут в сторону длинных волн от максимума отражения. Для этой поправки он дает величину

$$\frac{1}{\lambda_m^2} = \frac{1}{\lambda_0^2} + \frac{2\pi e^2 N_L^2 \rho}{M' M'' \epsilon_0}.$$

То же самое замечание сделал еще раньше Вуд.³ Однако, Хэвлок⁴ считает формулу Ферстерлинга ошибочной. Нижеследую-

¹ Ср. выписки 2 и 3, стр. 60.

² K. Försterling. Ann. d. Phys. 61, 577. 1920.

³ R. W. Wood. Phys. Rev. (I) 14, 315. 1902.

⁴ T. H. Havelock. Proc. Roy. Soc. 105, 458, 1924; ср. также O. Fuchs и K. L. Wolf. ZS. f. Phys. 46, 506. 1928.

шая таблица, взятая из сводки Борна и Больнова,¹ показывает степень согласия.

Вещество		Длина волны		
		собствен- ного коле- бания	максимума	наблюден- ная
Каменная соль .	(NaCl)	66,7	50,9	52,0
Сильвин	(KCl)	78,0	61,6	63,4
Бромистый калий	(KBr)	94,0	76,8	82,6
Иодистый калий .	(KI)	115,0	95,3	94,1
Плавиковый шпат	(CaF ₂)	43,5	22,6	31,6
Цинков. обманка	(ZnS)	53,5	30,0	30,9
Хлористое сере- бро	(AgCl)	127,0	93,6	81,5
Бромистое сере- бро	(AgBr)	183,0	136,0	112,7

Согласие хорошее, за исключением плавикового шпата и двух серебряных солей; еще хуже получается для солей таллия. Борн объясняет это отклонение взаимодействием между ионными и электронными колебаниями и истолковывает эти последние как деформацию.² В действительности мы видим, что и нельзя ожидать, чтобы числитель C_0 в первой дроби формулы (69) имел предполагаемое Борном³ значение. Мы можем ожидать другого — что числитель уравнения (68) примет это значение. Следовательно, мы в сущности должны писать:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} + \frac{4\pi e^2}{r_0^3} \frac{1}{3\pi} \frac{m' + m''}{m' m''} \frac{1}{v_0^{1/2}}, \quad (72)$$

причем, однако, v''' не соответствует λ_0 .

При переходе к формуле (70) при этом численное значение должно несколько измениться, тем более, чем ближе собственные частоты электронов к собственным частотам решетки и чем плотнее упаковка. В терминологии Борна это, разумеется, сводится к тому, что собственные частоты электронов и решетки рассматриваются, как принадлежащие к одной и той же связанной системе. Как мы уже говорили выше, в этом случае числители в формуле (69) представляют собою собственные моменты соот-

¹ M. Born и O. F. Bollnow. Handb. d. Phys. 24.

² M. Born. Phys. ZS. 19, 539. 1918.

³ См. выводку 2, стр. 60.

ветс
ств
реш
леб
ран
Впр
и ф
но
S
кри
тели
мож
Бор
ввод
При
фор
стал
хар
ния
сто
през
чае
что
оста
жак
рени
одно
(вли
пуш
для
тем
Таки
през
кали
окае
метр
през
соот

ветствующих собственных колебаний, и здесь фактически собственное колебание, практически соответствующее колебанию решетки, видоизменяется, благодаря наличности электронных колебаний. Это, однако, не является деформацией в принятом нами ранее смысле, а лишь воздействием типа силы Лоренц-Лоренца. Впрочем, заметим еще, что все это вычисление, точно также как и формула дисперсии, имеет мало отношения к теории решетки, но относится и к изотропным телам.

§ 8. Кристаллооптика. а) Двойное лучепреломление. Для кристалла, не принадлежащего к кубической системе, показатели преломления в различных преломлениях различны. Это можно вывести несколькими способами. Во-первых, можно по Борну¹ формально вычислить собственные колебания решетки, вводя для различных направлений различные коэффициенты. При этом можно показать, что непосредственно получаются формальные геометрические законы феноменологической кристаллооптики, что, конечно, прямо обуславливается векторным характером поляризации и геометрическими свойствами строения решетки (ср. введение, ступень 2). При этом перед нами стоит еще задача объяснить численное значение двойного лучепреломления. Это вычисление провел Гиллераас для двух случаев. Ту же задачу попытался решить Брэгг,² вводя допущение, что сами ионы в отношении воздействия на свой электрон остаются изотропными, но что анизотропное расположение окружающих частиц делает вызываемую этими частицами силу Лоренц-Лоренца различной в различных направлениях для случая однородной, т. е. параллельной у различных ионов поляризации (влияние ионных колебаний, по отношению к которым это допущение может представляться сомнительным, не имеет значения для оптической области). Сила Лоренц-Лоренца получается путем непосредственного суммирования действия соседних частиц. Таким способом Брэгг смог с успехом вычислить двойное лучепреломление известкового шпата и арагонита, между тем как для калиевой и натровой селитры, а также для корунда (Al_2O_3) оказалось, что результат очень чувствителен к величине параметров решетки; однако обратно из величины двойного лучепреломления можно было вычислить эти параметры в пределах, соответствующих данным рентгеновского анализа. Впрочем, и

¹ См. выноски 2, стр. 60.

² W. L. Bragg. Proc. Roy. Soc. London (A) 105, 370. 1924; 106, 346. 1925.

Брэгг, и Гиллераас ¹ должны были считать поляризуемость соответствующих свободных ионов подлежащей свободному выбору и вычислять ее обратно из результатов. Гейне ² и Герцфельд ³ сделали попытку вычислить при этих условиях так наз. искусственное двойное лучепреломление. Кубический кристалл поваренной соли при соответственном сжатии становится тетрагональным и, следовательно, двупреломляющим. Это явление исследовали количественно Покельс ⁴ и Мэрис, ⁵ причем замечательно, что поваренная соль и хлористый калий (сильвин) дают двойное лучепреломление противоположных знаков. Если же вычислить ожидаемое двойное лучепреломление, предполагая, что ионы не изменяются, а лишь сила Лоренц-Лоренца меняется вследствие изменения решетки, то мы хотя и получаем правильные знаки, но совершенно неверные числовые значения, так что по крайней мере в этом случае приходится допускать анизотропию самих ионов.

С третьей точки зрения рассматривал данную проблему Эвальд; ⁶ еще ранее всех прочих цитированных авторов он рассматривал распространение волн в решетке совершенно систематически и при этом совершенно избегая связи между поляризацией и показателем преломления, которая частично базируется на теории континуума. Его вычисление, выполненное для ангидрита, ранее определения структуры его решетки, также указывало на возможность существования изотропных ионов. По методу Эвальда вычислял Гейне.

Гиллераас ¹ произвел для каломеля вычисление двойного лучепреломления с помощью формул Борна. При этом он весьма правдоподобно допускает лишь в анионах существование смещающихся резонансных электронов. Однако, анизотропия возникает не только оттого, что сила Лоренц-Лоренца, вызываемая остальными, также смещенными, резонансными электронами, различна в различных направлениях в силу анизотропии расположения, но главным образом оттого, что кулоновские силы от

¹ E. Hylleberg. ZS. f. Phys. 36, 859. 1926; позднее для кварца ZS. f. Phys. 44, 871. 1927.

² W. Helne. Diss. München, 1921.

³ K. F. Herzfeld. Journ. Amer. Opt. Soc. 17. 1928.

⁴ F. Pockels. Wied. Ann. 37, 151. 1889; 39, 440. 1890.

⁵ H. F. Maris. Diss. Johns. Hopkins Univ. 1927; Journ. Amer. Opt. Soc. 15, 203. 1927.

⁶ P. P. Ewald. Dissert. München. 1912; Ann. d. Phys. 49, 1, 1175 1916.

остальных ионов, которые мы считаем неподвижными, суммируются в направляющую силу, различную по величине для различных направлений. Таким способом Гиллераас, правда, при надлежащем выборе дисперсии, получает для этого случая, а также для Hg_2Br_2 , хорошее согласие с опытом.

Метод Брэгга исходит из квазистатической силы Лоренц-Лоренца, т. е. считает длину волны бесконечно большою и пренебрегает разностями фаз и конечными временами пробега между взаимодействующими соседними частицами. Метод Борна и метод Эвальда в отношении своих основных предпосылок являются совершенно общими. В приложении же к оптическому случаю все они затем осуществляют одинаковый переход к пределу.

б) *Оптическая активность.* Некоторые кристаллы, например кварц, проявляют, как известно, оптическую активность, т. е. вращение плоскости поляризации, подобно многим жидкостям. Электронная теория в свое время принуждена была для объяснения этого явления вводить весьма сложные гипотезы,¹ например движение электронов по предписанным винтовым линиям и т. п. Между тем, в решетке вполне возможно расположение элементов, обладающее винтовой симметрией. Фохт² указал на отсутствие центра симметрии, как на необходимое условие того, чтобы вращение можно было объяснить структурой решетки, а не ее составных частей. Однако, и этого еще недостаточно. Если бы все частицы находились точно в одной и той же фазе, они не могли бы дать винтового эффекта. Такой эффект возникает лишь тогда, когда в данный момент амплитуды винтообразно расположенных частиц не одинаковы; это означает, что мы не можем считать волны бесконечно длинными, что было вполне достаточно для объяснения рассмотренных выше явлений. Теперь уже существенно, чтобы отношения расстояния между частицами к длине волн было конечным, хотя бы и малым, т. е. мы должны в разложениях, входящих в наши формулы, сохранять по крайней мере первую степень этого отношения. Это условие формулировали независимо друг от друга Осеен³ и Борн,⁴ однако первый применял его преимущественно к оптически-ак-

¹ Например *P. Drude. Lehrbuch der Optik*, 2 Aufl. Leipzig. 1906.

² *W. Voigt. Drudes Ann.* 69, 307. 1899; *Götting. Nachr.* 155. 1903; *Ann. d. Phys.* 18, 646. 1905.

³ *C. W. Oseen. Ann. d. Phys.* 48, 1. 1915.

⁴ *M. Born. Dynamik der Kristallgitter. Leipzig u. Berlin.* 1915; *Phys. ZS.* 16, 251, 437. 1915; *Berl. Ber.* 614. 1916; *Ann. d. Phys.* 55, 177. 1918; *ZS. f. Phys.* 8, 390. 1922.

тивными жидкостям. При этом условии мы получаем добавочный член к выведенному нами в § 7 выражению для поляризации. Вращение можно вычислить, но для него получаются весьма сложные формулы. В случае кристалла правильной системы получается просто, что волны, поляризованные по кругу в противоположных направлениях, обладают различными показателями преломления, заключающимися в формуле

$$n^2 = n_0^2 \pm \frac{\pi}{3\lambda r_0^3} \sum_{j, j'} \frac{C_{j, j'}}{(\nu_j^2 - \nu^2)(\nu_{j'}^2 - \nu^2)},$$

причем суммирование должно быть произведено по всем комбинациям j, j' двух активных собственных колебаний, а числители представляют собою сложные выражения, в которые входят собственные моменты и силы. Численных сравнений с данными опыта, повидимому, не имеется.

§ 9. Теплоемкость. Как мы уже говорили выше (§ 4), для теплоемкости имеют значение все собственные колебания. По классической теории совершенно безразлично, какие частоты имеют собственные колебания и как они распределяются. Действительно, по классической теории каждая степень свободы обладает средней кинетической энергией $\frac{kT}{2}$, и так как при квази-упругой связи средняя потенциальная энергия равна средней кинетической, то полная энергия одной степени свободы равна kT , независимо от того, каковы эти степени свободы. Однако, как известно, этот результат верен лишь для высоких температур. Вместо него мы имеем утверждение Планка-Эйнштейна, что собственное колебание с частотой ν обладает энергией

$$kT \frac{\frac{h\nu}{kT}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (73)$$

В это выражение во всяком случае входит если не форма, то частота колебания, и она играет существенную роль в величине тепловой энергии. Энергия всего тела получается путем суммирования энергий отдельных собственных колебаний, практически заменяемое интегрированием по интервалу частот, в котором, согласно § 5, лежат собственные колебания. Подробности можно найти в статье Эйкена.¹

¹ Handb. d. Exp.-Phys. 8.

§ 10. Упругость паров кристаллов и тому подобные термодинамические величины. Вычисление упругости пара кристаллов можно произвести по схеме первой ступени нашего введения, чисто термодинамическим путём, если известны три величины, относящиеся к кристаллу:

Во-первых—теплота испарения кристалла при абсолютном нуле. Ее числовое значение, разумеется, зависит от структуры кристалла и от сил, действующих между частицами. Для одноатомных металлов и для гетерополярных солей, при условии доведения процесса испарения до распада на отдельные ионы, она равна энергии решетки, и потому в случае надобности ее можно найти из теории кристаллической решетки. Вообще же ее берут из опыта.

Во-вторых — энтропия кристалла при абсолютном нуле. Она, по теории Нернста, равна нулю. Теории решетки в сочетании с общей статистикой ставится лишь задача объяснить это тем обстоятельством, что при абсолютном нуле положение и ориентировка каждой частицы являются вполне фиксированными и что системе с s степенями свободы соответствует „фазовый объем“ h .

Этих двух данных достаточно для вычисления упругости пара при абсолютном нуле. Для более высоких температур термодинамике нужны еще, в третьих, — теплоемкости, а именно весь ход теплоемкости, начиная с абсолютного нуля:

$$\left(\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T c dT \right).$$

Поэтому измерение упругости пара и его зависимости от температуры, когда известны теплота испарения и ход теплоемкостей, может дать сведения о свойствах кристалла лишь в том отношении, что она приводит к проверке теоремы Нернста, т. е. к проверке вопроса, равна ли нулю энтропия кристалла при абсолютном нуле, т. е. действительно ли при этой температуре состояние всех частиц является фиксированным. В случае же обнаружения отступления от ожидаемого нулевого значения, его надо объяснить, как уже давно предсказывал Шоттки ¹ и как весьма убедительно мотивировал Симон, ² тем, что экстраполя-

¹ W. Schottky. Ann. d. Phys. 68, 481. 1922; Phys. ZS. 22, 1. 1921; 23, 9, 448. 1922.

² F. Simon. Berl. Ber 477. 1926. Возможны также запаздывания по времени, ср. Handb. d. Exp.-Phys. 8.

ция теплоемкостей из кривой, промеренной до не очень низких температур, к абсолютному нулю недопустима. Ведь очевидно, что во многих случаях при еще более низких температурах происходит вновь выделение тепла, т. е. новое возрастание теплоемкости, уже почти обратившейся в нуль, до максимума, и затем новое спадание до нуля, что можно приписать каким-либо процессам перегруппировки в кристалле. Впрочем, и технически нецелесообразно определять теплоемкости из кривой упругости пара, так как непосредственное определение оказывается гораздо более точным; то же относится к теплотам испарения, за исключением того случая, когда измерения упругости пара охватывают очень обширную область температур.

Впрочем, полученную таким образом термодинамически кривую упругости пара можно вычислить и непосредственно статистическим путем, либо с помощью рассмотрения равновесных состояний, либо путем исследования механизма испарения, причем для упрощения атомы считаются несвязанными, и задается вопрос, сколько из них по максвелловскому закону распределения скоростей обладают кинетической энергией, дающей им возможность преодолеть противодействующие силы притяжения, потенциальная энергия которых определяется теплотой испарения. Разумеется, правильное проведение этого расчета должно дать точно такой же результат, что и термодинамическое рассмотрение, если только кинетическая модель построена таким образом, что она дает правильное значение теплоемкости.¹

Измерение скорости испарения или конденсации позволяет нам пойти несколько далее, чем измерение равновесной упругости пара. Если бы все способные к этому молекулы испарились или все сталкивающиеся с кристаллом молекулы пара конденсировались, то скорость испарения можно было бы вычислить из равновесной упругости пара путем введения коэффициента, зависящего лишь от средней скорости молекул в паре.² Однако, возможно, что лишь некоторая доля α всех сталкивающихся молекул действительно конденсируется. В таком случае число испаряющихся молекул должно, конечно, составлять ту же долю α от теоретического, так как равновесная упругость пара от этого не должна изменяться (ведь она обусловлена термоди-

¹ См, например *K. F. Herzfeld. Kinetische Theorie' der Wärme. Braunschweig. 1925.*

² *I. Langmuir. Phys. ZS. 14, 1273. 1913; Phys. Rev. 8, 149. 1916.* Ср. также изложение у *K. F. Herzfeld, 1, с.*

намически), и потому это число α должно исключаться приравнивании числа испаряющихся и конденсирующихся молекул. Теоретически по этому поводу еще ничего нельзя сказать, однако опыты Фольмера,¹ повидимому, свидетельствуют о том, что эта доля различна для различных граней кристаллов ртути

Сказанное выше относительно испарения относится и к растворению. Ведь термодинамические уравнения, управляющие процессом растворения, в отношении к кристаллу, совершенно не отличаются от уравнений, определяющих испарение, а разница состоит лишь в том, что вместо пара и его свойств в них фигурирует раствор и его свойства. Однако, повидимому гораздо больше сведений о свойствах кристаллов можно получить путем измерения скоростей растворения и кристаллизации, которые измеряются гораздо легче, чем скорость испарения и конденсации. Эта скорость растворения и кристаллизации определяет также и так наз. габитус или внешнюю форму кристаллов, т. е. степень развития их граней. Однако, систематическая обработка материалов еще ведется, и общепринятого теоретического истолкования еще не последовало.²

§ 11. Полиморфные превращения и процесс плавления.
а) Полиморфные превращения. Переходы между двумя различными структурами решеток, т. е. превращение кристалла в другую форму (аллотропическую модификацию) при условии справедливости теоремы Нернста также вполне определяются теплотой превращения и теплоемкостями обеих форм. Теплота превращения при абсолютном нуле опять таки равняется просто разности энергий решетки для обеих форм. Для таких температур, при которых уже достигнуто классическое значение теплоемкости, и для малых давлений температура превращения определяется просто выражением³

$$e \frac{U' - U''}{kT} = \frac{\Pi v''}{\Pi v'} \quad (74)$$

¹ M. Volmer u. J. Estermann. ZS. f. Phys. 7, 13. 1921; M. Volmer. ZS. f. Phys. 9, 193. 1921.

² См. минералогическую литературу, например G. Wulff. ZS. f. Kristallographie 34, 494. 1901; J. J. P. Valetton. ZS. f. Kristallogr. 59, 135. 1923; 60, 1. 1924; Phys. ZS. 21, 606. 1920; H. Tertsch. Die Tracht der Kristalle. Breslau. 1926.

О скорости кристаллизации и плавления: G. Tammann. Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig. 1903; Aggregatzustände. Leipzig. 1922; K. Spangenberg. ZS. f. Krist. 59, 375. 1924; 61, 189. 1925; 65, 204. 1924. N. Jahrb. 57, 1197. 1928.

³ Πv означает произведение, взятое по всем встречающимся частотам.

Поэтому теория решетки ограничивается вычислением энергий решетки и теплоемкостей для всех мыслимых структур решеток.

б) *Процесс плавления.* Принципиально сказанное выше должно быть справедливо и для процесса плавления, т. е. роль теории решетки должна ограничиваться вычислением свободной энергии твердого тела (для чего, как уже было сказано, достаточно знания теплоемкостей и энергии решетки, а также справедливости теоремы Нернста). Помимо этого, процесс плавления должен отличаться от процесса испарения или растворения лишь свойствами жидкой фазы, для расчета которых теория решетки непригодна. Однако, были развиты некоторые теории, связывающие плавление непосредственно со свойствами решетки. Впервые Линдемманн ¹ нарисовал картину, согласно которой плавление должно происходить, когда амплитуда частиц, которые предполагаются колеблющимися независимо друг от друга, составляет определенную долю $\beta/2$ от постоянной решетки. Он представлял себе частицы в виде твердых шаров, радиус которых составляет определенную долю постоянной решетки $\frac{1-\beta}{2}$; когда амплитуда колебаний возрастает настолько, что эти шары сталкиваются друг с другом, тогда должно происходить плавление. Амплитуда колебаний при температуре плавления будет, следовательно, равна

$$3kT_s = 4\pi^2 m \nu_0^2 \left(\frac{\beta r_0}{2}\right)^2$$

или ²

$$\nu_0 = \sqrt{\frac{3kT_s}{m}} \frac{1}{\pi \beta r_0}; \quad \lambda = CM^{\frac{1}{2}} V^{\frac{1}{3}} T_s^{-\frac{1}{2}}. \quad (75)$$

Если определить постоянную по данным для сильвина равную $4,2 \cdot 10^{12}$ ($1 - \beta = 0,9$), то получим следующее совпадение:

Вещество	$\lambda_{\text{выч.}}$	$\lambda_{\text{набл.}}$
Сильвин (KCl)	(63,4)	63,4
Бромистый калий (KBr)	85,6	82,6
Иодистый калий (KI)	112,2	94,1
Каменная соль (NaCl)	49,8	52,0

¹ F. A. Lindemann. Phys. ZS. 11, 609. 1910.

² По A. Einstein. Ann. d. Phys. 35, 689. 1911 и E. Grüneisen. Ann. d. Phys. 39, 257. 1912. Эту формулу можно понимать как формулу размерности.

Б
рая
в д
отки
след
пер
выр
стве
сила
расп
пера
мах

Он
Р
туды
точк
ма.
Форм
кого
раже
§
долж
ряда
(тепл
ности
темпер
ния
дела
если
получ
его
средн
ния.
расши
может
т. е.

1
2

Браунбек¹ отметил, что потенциальная энергия частицы, которая при малых значениях амплитуды зависит от нее квадратично, в действительности должна быть периодической функцией отклонения от положения равновесия, так как при смещении до следующего положения равновесия энергия должна принимать первоначальное значение. Он берет затем на пробу для энергии выражение $A \sin^2 \pi \frac{|u|}{r_0}$. Из этого представления получается качественно возможность второго положения, в котором направляющая сила обращается в нуль; это положение Браунбек приписывает расплавленному состоянию. Он находит зависимость между температурой плавления и скрытой теплотой плавления при n атомах в базисной группе

$$\frac{L}{nT_s} = 2,65.$$

Он выводит также и другие числовые зависимости.

Рашевский² принимает за условие плавления подъем амплитуды до точки перегиба кривой потенциальной энергии (рис. 1, точка D). В этой точке направляющая сила достигает максимума. Если внешняя сила имеет ту же величину, то упругость формы исчезает, что и считается характерным признаком жидкого состояния. Для вывода формул Рашевский пользуется выражением $M\eta$ (IV, § 1).

§ 12. Зависимость других величин от температуры. Мы должны еще объяснить зависимость от температуры для целого ряда величин, а именно: объема при постоянном давлении (тепловое расширение) и в связи с этим температурную зависимость упругих постоянных вообще, далее пьезоэлектричество, температурную зависимость показателя преломления и поглощения и т. д. Оказывается, однако, что выполнить это на основе сделанных до сих пор допущений невозможно. В самом деле, если мы будем рассматривать чисто-квазиупругое колебание, то получается, что расстояние между двумя частицами так же часто увеличивается, как и уменьшается, и что следовательно среднее расстояние совершенно независимо от амплитуды колебания. Для того, чтобы получить при повышении температуры расширение, надо допустить, что размах по направлению от положения равновесия больше, чем размах по направлению к нему, т. е. что сила не вполне симметрична относительно положения

¹ W. Braunbeck, ZS. f. Phys. 38, 549. 1927.

² N. v. Raschevsky, ZS. f. Phys. 40, 214. 1927.*

равновесия, но оказывает меньшее сопротивление удалению, чем приближению. Борн весьма ясно показал это с помощью рисунка. Пусть кривая рис. 1 изображает ход потенциальной энергии между двумя частицами. В таком случае можно уяснить себе движение частицы, представляя себе, что эта кривая есть неподвижная траектория в вертикальной плоскости, по которой катится тяжелый шар. Действительно, при этом потенциальная энергия этого тяжелого шара, обусловленная силой тяжести, в точности соответствует потенциальной энергии между двумя частицами. Разумеется, для описания движения частицы в решетке имеет значение лишь горизонтальная составляющая движения шара. При отсутствии температурного движения (кинетической энергии) шар остается неподвижным в самой нижней точке A , т. е. при минимуме потенциальной энергии. Если повышать температуру, т. е. сообщать шару кинетическую энергию, то он начинает катиться вверх поочередно в ту и другую сторону, и притом, разумеется, до одинаковой высоты в обе стороны, т. е. до точки, в которой потенциальная энергия равна сообщенной шару кинетической энергии. Если кривая энергии симметрична (квази-упругая связь), то эти точки поворота B слева и B' справа будут равно удалены от положения равновесия, и в среднем положение шара будет то же, что и в состоянии покоя. Если же, напротив, подъем внаружу совершается медленнее, как это соответствует рисунку и действительности, то при более значительных амплитудах точки равной потенциальной энергии C и C' будут находиться в неодинаковых расстояниях от положения равновесия A . Среднее положение шара теперь будет находиться в C'' , т. е. дальше внаружу, чем при низкой температуре.

Как объем в случае квази-упругой связи не должен изменяться с температурой, т. е. не должно быть теплового расширения, так и все другие упругие постоянные не должны зависеть от температуры, так как все упругие напряжения при этих допущениях представляют собою линейные функции смещений. Смещения же в среднем по времени не зависят от тепловых движений, так как эти последние имеют одинаковую величину в обе стороны. То же самое относится, конечно, и к электрическим моментам, которые, правда, отличаются от величины, соответствующей абсолютному нулю в силу деформаций, происходящих под влиянием колебаний, но в среднем по времени сохраняют эту величину. Следовательно, не должно было бы существовать пирозлектричества. Наконец, и частоты решетки,

т. е. оптические явления, должны были бы совершенно не зависеть от температуры. Но так как в действительности все эти явления зависят от температуры, то отсюда следует, что для их объяснения необходимо продолжать разложение потенциальной энергии дальше членов, содержащих квадраты деформаций, т. е. нужно для сил учитывать отступления от закона Гука. К этому вынуждают нас и другие явления, а именно: во-первых, уменьшение сжимаемости при высоких давлениях, между тем как в случае квази-упругих сил она, разумеется, должна была бы оставаться постоянной; во-вторых, появление обертонов в инфракрасных спектрах поглощения, о которых мы говорили в § 6. Как уже упоминалось там, появляется большее число полос поглощения, чем следует по теории решетки. Эти полосы, по имеющимся до сих пор экспериментальным данным, могут быть истолкованы как обертоны. Между тем, обертоны в этом смысле возможны лишь при отклонениях от закона Гука. Должна иметься возможность из наличия этих обертонов и из зависимости их интенсивности от температуры вывести заключение об отклонениях от квази-упругого закона сил. Однако, за исключением одной работы Деннисона,¹ не имеется никаких теоретических работ,² да и число экспериментальных исследований весьма незначительно. *) В-третьих, Дебай³ указал, что в идеальном кристалле с чисто квази-упругими силами, не должно наблюдаться никаких явлений, аналогичных теплопроводности. В самом деле, в этом последнем случае тепловое движение в кристалле можно представить в форме гармонических волн, так что для разностей температур на границах кристалла мы должны ожидать хода, аналогичного явлениям теплового излучения, а не теплопроводности. Ведь при этом волны идут беспрепятственно от одного конца кристалла до другого, так что мы имеем не равномерное падение температуры вдоль кристалла, а постоянную плотность энергии со скачками на границах кристалла. Это

¹ D. N. Dennison. Phil. Mag. 1, 195. 1926.

² A. H. Pfund. Journ. Am. Opt. Soc. 15, 19. 1927.

*) За последнее время затронутые здесь вопросы получили детальную разработку в работе Peierls. Ann. d. Phys. 3, 1055. 1929. Новые экспериментальные данные об инфракрасных полосах поглощения см. у M. Czerny. Phys. ZS. 65, 600. 1930; R. B. Barnes. Phys. ZS. 75, 723. 1932; R. B. Barnes и M. Czerny. Phys. ZS. 72, 447. 1931; K. Korth. Gött. Nachr. 1932, 576. — Дальнейшая разработка теории: Born и Blackmann. Phys. ZS. 82, 55. 1933. (Ред.).

³ P. P. Debye in "Vorträge über die kinetische Theorie der Materie", 3 f. Leipzig. 1914.]

явление аналогично состоянию, устанавливающемуся в газах при весьма большой длине свободного пути.¹ Теплопроводность, т. е. непрерывно распределенный градиент температуры, как и в случае газов, получается лишь тогда, когда носители энергии, в данном случае волны, имеют возможность обмениваться энергией. В идеальном кристалле это может осуществиться лишь путем взаимодействия между волнами, т. е. при наличии нелинейных членов в уравнении сил. В этом случае можно определить „среднюю длину волны“ волнового движения. Теплопроводность вычисляется по формуле, совершенно аналогичной соответствующей формуле для газов, в виде произведения этой длины волны на четверть скорости распространения и на теплоемкость 1 см^3 . Дебай дал такой приближенный подсчет длины свободного пути из коэффициента расширения, сжимаемости и теплоемкости. Она получается при комнатной температуре для NaCl равную приблизительно $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ см}$. Если вместо этого идеального кристалла мы имеем мозаичный кристалл, то беспрепятственное распространение волн может ограничиваться не взаимодействием волн, а границами зерен. Эйкен и Нейман² показали, что теплопроводность убывает с уменьшением величины зерен. Они получают различные величины зерен путем охлаждения расплава с различными скоростями. При этом получается, например, для сурьмы:

Величина зерен в см^3	$1,41 \cdot 10^{-4}$	$2,27 \cdot 10^{-4}$	$6,35 \cdot 10^{-4}$	0,143
Теплопроводность при $T = 273^\circ$	0,1716	0,1716	0,1820	0,2452

§ 13. Ангармонический вибратор. Чтобы вывести количественно хотя бы часть результатов, охарактеризованных выше, рассмотрим прежде всего тело, построенное из отдельных вибраторов, связанных каждый со своим положением равновесия, но не связанных между собою, так что мы можем рассматривать каждый вибратор порознь. В этом случае всего целесообразнее вычислять термические свойства при помощи вычисления „характеристических термодинамических функций“, например: энергии, энтропии, свободной энергии. Всего скорее это можно сделать непосредственно статистически для свободной энергии.³ Здесь мы воспользуемся термодинамическими формулами (которые по существу дают то же самое).

¹ Подробности см. K. F. Herzfeld, Kinetische Theorie der Wärme, стр. 246.

² S. A. Eucken и O. Neumann, ZS. f. Phys. Chem. 111, 431. 1924.

³ Например: M. Born, 1. с.; K. F. Herzfeld, 1. с.

Положим, следовательно, потенциальную энергию отдельного резонатора равною

$$\frac{m}{2} 4\pi^2 \nu_0^2 u^2 + gu^3,$$

где u означает смещение в одном направлении, ν_0 — число колебаний при малых амплитудах и g — отступление от закона Гука. Приближенное интегрирование с сохранением первой степени g дает результат

$$u = u_0 \cos 2\pi\nu_0(t - t_0) - 3 \frac{gu_0^2}{8m\pi^2\nu_0^2} + \frac{gu_0^2}{8\pi^2m\nu_0^2} \cos 4\pi\nu_0(t - t_0). \quad (76)$$

Отступления от чисто гармонического колебания будут, следовательно, пропорциональны квадрату амплитуды. Средняя величина смещения из положения равновесия получается равною

$$\bar{u} = -3 \frac{gu_0^2}{8\pi^2m\nu_0^2}. \quad (76')$$

Средняя энергия вычисляется затем обычным способом, предполагая наличность максвелловского распределения скоростей. Для 1 моля вещества она получается равною

$$3RT \left(1 + \frac{15g^2kT}{2m^3(2\pi\nu_0)^6} \right). \quad (77)$$

Теплоемкость при высоких температурах равна, следовательно,

$$3R + \frac{45g^2k}{m^3(2\pi\nu_0)^6} RT - \frac{18g^3k^2}{(m4\pi^2\nu_0^2)^3} RT;$$

здесь предусмотрена возможность еще одного добавочного члена $g'u^4$ в выражении потенциальной энергии. Движение теперь происходит с измененной частотой

$$\nu^* = \nu_0 \left[1 - \frac{15}{2m^3} \frac{g^2}{(2\pi\nu_0)^6} kT \right]. \quad (78)$$

Из формулы $\Delta S = \int \frac{(\text{теплоемкость})}{T} dt$ можно теперь вычислить изменение энтропии при высоких температурах. При низких температурах надо еще принять во внимание, что теплоемкость, согласно § 9, зависит от частоты. Если произвести указанное нам вычисление и затем найти из теплоемкости энтропию и далее из энергии и энтропии свободную энергию по формуле

$F = U - TS$, то получим для свободной энергии приближенное выражение

$$U_0 + \frac{m}{2} 4\pi^2 v_0^2 \bar{u}^2 + RTf\left(\frac{h\nu^*}{kT}\right). \quad (79)$$

Здесь $RTf\left(\frac{h\nu^*}{kT}\right)$ означает свободную энергию, которую обладало бы данное тело, если бы оно при квази-упругой связи имело частоту ν^* . При этом для теплоемкости надлежит брать функцию Эйнштейна (73). В дальнейшем нам придется пользоваться также и функцией Дебая. Для высоких температур $RTf\left(\frac{h\nu^*}{kT}\right)$ принимает вид $3RT \ln \frac{h\nu^*}{kT}$. Для высоких температур, следовательно, свободная энергия имеет вид

$$F = U_0 + \frac{m}{2} 4\pi^2 v_0^2 \bar{u}^2 + 3RT \ln \left(\frac{h\nu^*}{kT}\right). \quad (79')$$

Воспользуемся теперь для чисто упругой энергии разложением вида

$$U = U_0 + \frac{1}{2} \frac{d^2 U}{dV^2} (V - V_0)^2$$

(см. выноску 1, стр. 12), и примем далее во внимание, что работа, производимая при изотермических изменениях, равна увеличению свободной энергии; тогда мы получим для высоких температур уравнение состояния

$$p = -\frac{dU}{dV} = 3RT \frac{\partial}{\partial V} \ln \left(\frac{h\nu^*}{kT}\right). \quad (80)$$

Отсюда получим в случае равновесия (давление = 0 или минимум свободной энергии), решая относительно $V - V_0$, для коэффициента объемного расширения выражение

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0 T} = -\frac{3R}{\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}} \cdot \frac{1}{V_0} \frac{\partial \ln \nu^*}{\partial V}$$

или, после введения сжимаемости при абсолютном нуле κ_0

$$\frac{\alpha V}{\kappa_0 3R} = -\frac{\partial \ln \nu^*}{\partial \ln V} = \gamma. \quad (81)$$

Соответствующее уравнение

$$\frac{\alpha V}{\kappa C_v} = - \frac{\partial \ln v^*}{\partial \ln V}$$

дал Грюнейзен ¹ также и для низких температур.

§ 14. Применение к кристаллу. Для кристалла мы поступаем аналогичным образом. Общие формулы можно найти у Борна. Мы дадим общий ход рассуждений, но формулы приведем лишь для простого случая кубической центрированной диагональной решетки с одно- или двухатомным базисом. Борн ² первый показал, как вычислять по квантовой теории энергию при ангармонической связи в решетке. Шредингер ³ вычислил среднюю энергию для классического случая. Получается, что и в этом случае свободная энергия может быть написана в форме:

$$F = U_0 + U_2 + kT \left\{ f_1 \left(\frac{\overline{h\nu_1^*}}{kT} \right) + f_2 \left(\frac{\overline{h\nu_2^*}}{kT} \right) + f_3 \left(\frac{\overline{h\nu_3^*}}{kT} \right) + \right. \\ \left. + f_4 \left(\frac{\overline{h\nu_4^*}}{kT} \right) + \dots \right\} \quad (82)$$

Здесь U_0 есть энергия решетки при абсолютном нуле и в недеформированном состоянии, U_2 — вычисляемая по теории упругости энергия для заданной деформации из этого состояния, безразлично, будет ли эта деформация вызвана термическими причинами или внешними упругими напряжениями.

$$kTf_1 \left(\frac{\overline{h\nu_1^*}}{kT} \right) \dots kTf_3 \left(\frac{\overline{h\nu_3^*}}{kT} \right)$$

суть термические доли свободной энергии, вызываемые акустическими колебаниями (II, § 5). Они просто вычисляются из функций Дебая, ⁴ но при этом в качестве предельной частоты надо ввести измененную величину $\nu^* = |\nu^*| \sqrt{\frac{3N_L}{4\pi V}}$ и брать среднее по всем направлениям. Остальные величины $kTf_4 \left(\frac{\overline{h\nu_4^*}}{kT} \right)$ представляют собою термические части, создаваемые оптиче-

¹ E. Grüneisen. Ann. d. Phys. 26, 393. 1908; 39, 257. 1912.

² M. Born und E. Brody. ZS. f. Phys. 6, 140. 1921; 8, 205. 1922.

³ E. Schrödinger. ZS. f. Phys. 11, 170, 396. 1922.

⁴ Eucken. Handb. d. Exp.-Phys.

скими ветвями, которые, следовательно, вычисляются из функций Эйнштейна для теплоемкости, но—также имеют измененную предельную частоту. Важнейшей задачей является вычисление изменения этой предельной частоты при произвольной деформации решетки. Ясно, что силы (которые уже не будут чисто квазиупругими) при возникновении деформации будут меняться. Эти изменения частот являются в первом приближении линейными функциями смещений: поэтому их можно, вообще говоря, написать следующим образом:

$$\frac{\nu_i^* - \nu_{j0}^*}{\nu_{j0}} = - \sum_k \mathfrak{B}_k^{(i)} u_k - \sum_{\xi, \eta} B_{\xi, \eta}^{(i)} u_{\xi, \eta}^1, \quad (83)$$

причем суммирование по ξ, η включает в себя, независимо друг от друга, все комбинации по две из величин x, y, z . Чтобы пойти дальше, вычисляем напряжения из свободной энергии по формулам:

$$- \mathfrak{E}_r = \frac{\partial F}{\partial u_r} \dots - K_{xx} = \frac{\partial F}{\partial u_{xx}} \dots - K_{xy} = \frac{\partial F}{\partial u_{xy}} \dots \quad (84)$$

При выполнении дифференцирования получается два слагаемых. Первое происходит от дифференцирования и определяет собою чисто-упругие напряжения и т. п., как в II, § 3—5. Второе происходит от дифференцирования термических частей энергии и определяет термические напряжения, т. е. те напряжения, которые возникли бы, если искусственно воспрепятствовать появлению всяких деформаций. В этой термической части свободной энергии от деформаций зависят только частоты. Следовательно, для этой термической части мы получаем:

$$\left. \begin{aligned} + K_{xx \text{ терм}} &= B_{xx}^{(1)} E_1 \left(\frac{h\nu_1}{kT} \right) + B_{xx}^{(2)} E_2 \left(\frac{h\nu_2}{kT} \right) + B_{xx}^{(3)} E_3 \left(\frac{h\nu_3}{kT} \right) + \\ &\quad + B_{xx}^{(4)} E_4 \left(\frac{h\nu_4}{kT} \right) + \dots \\ + K_{xy \text{ терм}} &= B_{xy}^{(1)} E_1 \left(\frac{h\nu_1}{kT} \right) + B_{xy}^{(2)} E_2 \left(\frac{h\nu_2}{kT} \right) + B_{xy}^{(3)} E_3 \left(\frac{h\nu_3}{kT} \right) + \\ &\quad + B_{xy}^{(4)} E_4 \left(\frac{h\nu_4}{kT} \right) + \dots \\ + \mathfrak{E}_r \text{ терм} &= \mathfrak{B}_r^{(1)} E_1 \left(\frac{h\nu_1}{kT} \right) + \mathfrak{B}_r^{(2)} E_2 \left(\frac{h\nu_2}{kT} \right) + \mathfrak{B}_r^{(3)} E_3 \left(\frac{h\nu_3}{kT} \right) + \\ &\quad + \mathfrak{B}_r^{(4)} E_4 \left(\frac{h\nu_4}{kT} \right) + \dots \end{aligned} \right\} \quad (85)$$

причем величины E представляют собою доли участия соответствующей формы движения в энергии теплового движения на 1 см^3 . Соответственно этому $E_1 \dots E_8$ являются по существу дебаевскими функциями, E_4 — эйнштейновскими функциями для энергии.

В состоянии равновесия, при отсутствии напряжений, полное напряжение равно нулю, — следовательно, в этом случае термические напряжения должны компенсироваться чисто-упругими; это условие определяет собою упругие деформации. Из внутренних смещений u_k , которые при этом получаются, может быть выведен электрический момент или изменение электрического момента единицы объема по формуле

$$\mathcal{P}' = N \sum e_k u_k. \quad (86)$$

Это явление представляет собою так наз. пьезоэлектричество; если внутренние смещения вычисляются для состояния, свободного от напряжений, т. е. с учетом могущих возникнуть упругих деформаций, расширений и т. п., то мы получаем обычно измеряемое пьезоэлектричество; если же вычисляются для состояния, в котором не возникает никаких упругих деформаций $u_{xx} \dots u_{xy} \dots$ по сравнению с абсолютным нулем, то мы имеем „истинное“ пьезоэлектричество. Они отличаются, следовательно, друг от друга на величину того пьезоэлектричества, которое возникает в силу упругих деформаций, вызываемых термическими причинами.

Чтобы уточнить сказанное выше в применении к случаю кубической центрированной диагональной решетки, мы должны начать с составления уравнений для колебаний, возникающих под влиянием внешней деформации. Для случая отсутствия деформации мы их уже выводили в III, § 5. Теперь на место величин A, B, D появляются выражения

$$A^* = A + uA'; \quad B^* = B + uB'; \quad D^* = D + uD'; \quad (87)$$

здесь уже учтено то обстоятельство, что вследствие симметрии повышение температуры может вызвать лишь однородное расширение, т. е. $u_{xx} = u_{yy} = u_{zz} = u$, $u_{xy} = \dots = 0$. Следовательно, мы вычисляем лишь такие изменения частот, которые соответствуют однородному расширению, а не такие, которые соответствуют произвольным упругим деформациям. При этом величины A', B', D' имеют следующее значение:

$$\left. \begin{aligned}
 A' &= 3A + 2B + \frac{1}{2r_0^3} \sum_{lmn} \sum_{kk'} R_{kk'}^{lmn} \left[(x_k^{lmn} - x_{k'}^0)^2 + \right. \\
 &\quad \left. + (y_k^{lmn} - y_{k'}^0)^2 + (z_k^{lmn} - z_{k'}^0)^2 \right] (x_k^{lmn} - x_{k'}^0)^4 ; \\
 B' &= A + 4B + \frac{1}{2r_0^3} \sum_{lmn} \sum_{kk'} R_{kk'}^{lmn} \left[(x_k^{lmn} - x_{k'}^0)^2 + \right. \\
 &\quad \left. + (y_k^{lmn} - y_{k'}^0)^2 + (z_k^{lmn} - z_{k'}^0)^2 \right] (x_k^{lmn} - x_{k'}^0)^2 (y_k^{lmn} - y_{k'}^0)^2 ; \\
 D' &= \frac{1}{r_0^2} \frac{d(r^3 D)}{dr} .
 \end{aligned} \right\} (88)$$

$R_{kk'}^{lmn}$ сокращенно обозначают величину

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \Phi_{kk'}^{lmn} \right).$$

Отсюда вытекает, во-первых, для оптической ветви уравнение

$$v^2 = v_0^2 \frac{D^*}{D}$$

и соответственно

$$B_{xx}^4 = B_{yy}^4 = B_{zz}^4 = -\frac{1}{6} \frac{D'}{D}. \quad (89)$$

Вычисление изменений отдельных скоростей распространения потребовало бы решения определителя, соответствующего (64), в котором $|A|$, $|B|$, $|D|$ должны быть заменены на $|A^*|$, $|B^*|$, $|D^*|$. Это громоздкое вычисление не было выполнено. Если мы ограничимся высокими температурами, при которых энергия теплового движения для каждой степени свободы имеет классическую величину kT , то в (85) все величины E становятся равными между собою и равными величине $\frac{RT}{V}$. В таком случае для вычисления термических напряжений нужно знать только сумму величин B_{xx} . Из (83) получится сразу

$$\begin{aligned}
 B_{xx}^1 + B_{xx}^2 + B_{xx}^3 &= \frac{\partial \ln v_1^*}{\partial u} + \frac{\partial \ln v_2^*}{\partial u} + \frac{\partial \ln v_3^*}{\partial u} = \\
 &= \frac{\partial \ln v_1^* v_2^* v_3^*}{\partial u}.
 \end{aligned} \quad (90)$$

Следовательно, нужно найти лишь изменение произведения $v_1^* v_2^* v_3^*$. На основании общеизвестной алгебраической теоремы

относительно симметрических функций можно, следуя мысли О. Штерна,¹ вычислить это произведение, если в определителе (64) повсюду вычеркнуть $\rho\theta^2$ и вычислить затем этот определитель.

Сохраняя лишь первую степень u , мы получаем таким образом:

$$\left. \begin{aligned} B_{xx}^{(1)} + B_{xx}^{(2)} + B_{xx}^{(3)} = & 3ABB' + (3B'A^2 - 8ABB' - 7B^2B' + \\ & + 2(A-B)B^2\frac{A'}{A})(\cos\vartheta_2\cos\vartheta_3 + \cos\vartheta_1\cos\vartheta_3 + \\ & + \cos\vartheta_1\cos\vartheta_2) + [8B'B^2 - 21ABB' - 12A^2B' - 3A^3\frac{B'}{B} + \\ & + 3B\frac{A'}{A}(A+B)(A-3B)]\cos^2\vartheta_1\cos^2\vartheta_2\cos^2\vartheta_3. \end{aligned} \right\} (91)$$

После этого берется среднее по всем направлениям. Отсюда получаем для термических напряжений

$$VK_{xx \text{ терм.}} = RT (B_{xx}^1 + B_{xx}^2 + B_{xx}^3) - \frac{D^1}{D} \frac{1}{2} RT. \quad (92)$$

При отсутствии напряжений эта величина должна равняться упругому напряжению. Это последнее равно произведению $3u$ на сжимаемость. В таком случае мы получаем для коэффициента расширения выражение

$$\frac{\alpha}{3} = \frac{\partial u}{\partial T} = \frac{1}{3\kappa} \frac{\partial K_{xx \text{ терм.}}}{\partial T} \quad (93)$$

или, если вычислить введенную в (81) величину γ ,

$$\gamma_\infty = \frac{1}{6} \sum (B_{xx}). \quad (94)$$

Для произвольной температуры эта величина имеет вид

$$\gamma = \frac{(B_{xx}^1 + B_{xx}^2 + B_{xx}^3) \frac{\partial E}{\partial T} + 3B_{xx}^4 \frac{\partial E_4}{\partial T}}{3 \left(\frac{\partial E}{\partial T} + \frac{\partial E_4}{\partial T} \right)}, \quad (95)$$

где принято $E_1 + E_2 + E_3 = 3E$. Для весьма низких температур отсюда получается

$$\gamma_0 = \frac{1}{6} [B_{xx}^{(1)} + B_{xx}^{(2)} + B_{xx}^{(3)}]. \quad (94')$$

¹ O. Stern. Ann. d. Phys. 51, 237. 1916.

Вычисление зависимости упругих постоянных от температуры требует проведения расчета в следующем приближении, чего до сих пор еще не сделано.

В последнее время Грюнейзен и Геис¹ прозвели точные измерения над монокристаллами гексагональных металлов — цинка и кадмия. При этом обнаружилось поразительное различие между свойствами этих гексагональных металлов в направлениях параллельно и перпендикулярно к главной оси. В нижеследующей таблице приведены средние коэффициенты линейного расширения.

Коэффициенты линейного расширения цинка $\times 10^6$.

Табс.	333	273	233	193	153	113	53
параллельно гл. оси	63,9	64,3	65,1	65,4	65,6	64,4	52,5
перпенд. гл. оси	14,1	12,5	11,3	10,1	8,3	5,0	-2,1

По мнению авторов, этот удивительный ход объясняется следующим образом: в прежних работах² они исследовали упругие свойства монокристаллов этих металлов в различных направлениях, а также их теплоемкость при низких температурах. При этом зависимость от направления оказалась ненормально сильной, и вещество в направлении, параллельном главной оси, является особенно мягким. Поэтому для колебаний параллельно этой оси уже при самой низкой из исследованных температур колебательная энергия оказывается довольно значительной. В соответствии с этим и тепловое расширение велико, и возрастает оно медленно. Но, согласно Пуассону, этому расширению соответствует поперечное сжатие, которое приводит при наивысшей температуре к отрицательному коэффициенту расширения в перпендикулярном направлении. Лишь при более высокой температуре это сжатие в перпендикулярном направлении начинает перекрываться возрастающим расширением в том же направлении, вследствие возрастающего колебания перпендикулярно к оси, что и приводит к возрастающим значениям коэффициента расширения перпендикулярно к главной оси. Соответствующее поперечное сжатие, которое в этом случае приходится в направлении главной оси, вызывает в этом направлении медленное убывание коэффициента, с которым связан плоский максимум при 153°. Авторы дают также и количественную теорию.

¹ E. Grüneisen u. E. Goens. ZS. f. Phys. 29, 141. 1924.

² E. Grüneisen u. E. Goens. ZS. f. Phys. 26, 235, 250. 1924.

ГЛАВА IV

ГИПОТЕЗЫ ОТНОСИТЕЛЬНО СИЛ

§ 1. Общее выражение степенного закона. Теория Ми и Грюнейзена. Простейший закон, который можно принять для потенциальной энергии, убывающей кнаружи, имеет форму $-\frac{a'}{r^m}$. Однако, столь простое выражение недостаточно, так как если взять a' положительным, т. е. допустить существование притягательных сил, то обе частицы должны упасть друг на друга. Если для избежания этого принять, что они ведут себя как твердые шары, которые могут сближаться между собою лишь до определенной степени, то становится необъяснимой сжимаемость материи, если только не принять вместе с Ричардсом,¹ что самые атомы сжимаемы. Эта точка зрения, однако, отличается от приводимого ниже изложения не по существу, а лишь по форме. Мы должны, следовательно, добавить еще новую силу, которая на больших расстояниях слабее притягательной — чтобы обеспечить самую возможность построения твердого тела, при малых же расстояниях сильнее, — чтобы воспрепятствовать падению частиц друг на друга. Простейшее выражение, которое можно принять для потенциальной энергии этой отталкивательной силы, будет опять-таки $\frac{b'}{r^n}$. Если теперь взять n больше m , то желаемая цель будет достигнута, так как отталкивательная сила будет сильнее меняться с расстоянием, чем притягательная, и потому при больших расстояниях будет исчезать по сравнению с последнею, а при малых превышать ее. Полная потенциальная энергия будет в этом случае равна

$$U = -\frac{a'}{r^m} + \frac{b'}{r^n} \quad (96)$$

и качественно имеет ход, изображаемый кривою рис. 1. Качественно эти соотношения были известны еще Босковичу (ср. I, § 2). Подобного рода кривая дает для частицы положение устойчи-

¹ Th. W. Richards. Journ. Amer. Chem. Soc. 99, 1201. 1911.

вого равновесия при минимуме потенциальной энергии, т. е. при r , удовлетворяющем уравнению

$$\frac{dU}{dr} = \frac{a' \cdot m}{r^{m+1}} - \frac{b' \cdot n}{r^{n+1}} = 0 \quad \text{или} \quad r_0 = \sqrt[n-m]{\frac{b'n}{a'm}}. \quad (97)$$

Силу, стремящуюся возвратить частицу в положение равновесия, мы получим, пользуясь соображениями II, §§ 1—6, разлагая потенциальную энергию по степеням смещения из точки $r=r_0$. При этом можно исключить b' , и получается

$$U = -\frac{a'}{r_0^m} \left(1 - \frac{m}{n}\right) + \frac{a'm(n-m)}{2r_0^{m+2}} (r-r_0)^2 - \frac{a'm(n^2+3n-m^2-3m)}{6r_0^{m+3}} (r-r_0)^3. \quad (98)$$

Следовательно, при малых смещениях направляющая сила будет

$$\frac{a'm(n-m)}{r_0^{m+2}} (r-r_0). \quad (99)$$

Если вместо двух частиц мы имеем целую решетку, то потенциальная энергия одной частицы представляется в виде суммы энергий, вызываемых всеми окружающими частицами, и следовательно, потенциальная энергия N частиц получается равною

$$U = \frac{N}{2} \left(- \sum_s \frac{a'}{r_s^m} + \sum_s \frac{b'}{r_s^n} \right), \quad (100)$$

причем индекс s относится к различным частицам, окружающим одну произвольно выбранную частицу, а деление пополам производится потому, что в противном случае каждая частица считалась бы два раза — как притягивающая и как притягиваемая.¹

¹ При этом нужно обратить внимание еще на следующее: когда мы хотим вычислить теплоту испарения в обычном смысле или энергию решетки, то мы должны рассчитать потенциальную энергию всех частиц по отношению к одной из них и помножить результат на половину числа частиц. Таким образом для бинарных солей по формулам §§ 1 и 3 получается энергия, необходимая для удаления N пар катионов и анионов. Если же мы удаляем одну частицу изнутри, то нужно брать всю потенциальную энергию. Разность можно считать за поверхностную энергию образовавшейся полости, которую можно получить обратно при снадании этой полости. Таким образом работа, совершаемая для удаления одного электрона из какой-либо точки внутри решетки против притяжения решетки, равна выражению (110) (по расчету на N электронов), а при разрушении всей решетки это относится к паре ионов. Ср. напр. еще *K. F. Herzfeld, ZS. f. Phys. Chem.*, 105, 329, 1923, а также работы, указанные на стр. 110.

Если мы рассмотрим теперь изменения, при которых геометрическое расположение частиц остается подобным само себе, т. е. изотропное растяжение, то отношение всех расстояний между частицами к расстоянию одной определенной, напр. ближайшей частицы $\frac{r_s}{r}$ остается постоянным. Можно написать формулу

$$U = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n}. \quad (101)$$

Здесь

$$a = \frac{a'}{2} N \sum \left(\frac{r}{r_s} \right)^m \quad \text{и} \quad b = \frac{b'}{2} N \sum \left(\frac{r}{r_s} \right)^n$$

есть постоянные, значение которых зависит, во-первых, от величин a' и b' , определяющих силу между двумя частицами, и, во-вторых, еще от геометрической формы решетки, но не от степени сжатия. Все приведенные выше формулы, которые относились лишь к двум частицам, теперь относятся к решетке, состоящей из N частиц, если только отбросить штрихи у a и b . При этом надо еще заметить, что величина m подлежит известным ограничениям. Мы ведь знаем из опыта, что имеет смысл говорить об „удельных“ величинах, т. е. о величинах, отнесенных к единице объема или массы. Это значит, что свойства частицы, находящейся внутри некоторой массы, напр. ее энергия, не зависят от абсолютной величины этой массы, если только она не слишком мала, т. е. что суммирование, распространенное на все s частиц, практически должно давать одну и ту же величину, каково бы ни было число частиц, если только оно не слишком мало, или что ряд

$$\sum_s \left(\frac{r}{r_s} \right)^m$$

должен сходиться достаточно быстро. Отсюда следует, что m должно быть больше 3, так как интеграл $\int_r^\infty \frac{1}{r^m} 4\pi r^2 dr$, который приближенно выражает действие дальних атомов, сходится лишь при $m > 3$. Имеется, впрочем, еще и другой выход, при наличии нескольких видов частиц, как напр. для гетерополярных солей. В этом случае достаточно, чтобы общее действие, исходящее от определенного дальнего элемента объема, убывало бы

быстрее, чем пропорционально $\frac{1}{r^2}$, путем компенсации действия положительных и отрицательных частиц, причем то обстоятельство, что действие каждой отдельной частицы пропорционально лишь $\frac{1}{r}$, ничему не мешает (подробности см. § 2). Приведенные выше соображения были впервые проведены Ми¹ и Грюнейzenом,² причем Ми по формальной аналогии с законом Ван-дер-Ваальса положил $m=3$ и предположил для больших расстояний наличие некоторого экранирующего или компенсирующего эффекта, между тем как Грюнейзен оставлял величину m неопределенною.

Следовательно, мы получаем для энергии недеформированной решетки при абсолютном нуле, т. е. для отрицательной энергии решетки (II, § 7) выражение

$$-U_0 = \frac{a}{r^m} \left(1 - \frac{m}{n}\right). \quad (102)$$

Отсюда сразу можно вычислить сжимаемость с помощью формул, приведенных в II, § 1.³ Получаем таким образом (6а)

$$\kappa_0 = \frac{9r_0^3 P}{1 \frac{d^2 U}{d^2 r}} = \frac{9r_0^3 P}{m(n-m) \frac{a}{r^m}} \quad (103)$$

или, пользуясь уравнением (102),

$$-U_0 = \frac{9r_0^3 P}{nm\kappa_0} N. \quad (104)$$

Здесь P означает число молекул в ячейке r_0^3 .

Далее находим изменение сжимаемости с давлением

$$\left(\frac{1}{\kappa} \frac{\partial \kappa}{\partial p}\right)_0 = -\frac{2}{3} (m + n + 4). \quad (105)$$

Для вычисления собственных колебаний можно идти двумя путями. Более последователен тот, которым шли мы и при котором рассматриваются собственные колебания всей решетки. Вместо этого Грюнейзен вводит другое колебание, при котором все атомы, за исключением одного, остаются неподвижными. Тогда

¹ G. Mie. Ann. d. Phys. 11, 657. 1903.

² E. Grüneisen. Ann. d. Phys. 26, 393. 1908.

³ Применение для металлов — P. W. Bridgman, Am. Ac. of Sc. 58, 166. 1923.

да этот последний атом колеблется свободно. Частота колебаний получается равною

$$(2\pi\nu)^2 = \frac{N_L}{M} 2 \left\{ n(n+1) \frac{b'}{r^{n+2}} \psi_n - m(m+1) \frac{a'}{r^{m+2}} \psi_m \right\}; \quad (106)$$

где ψ_n и ψ_m — численные коэффициенты, зависящие от n и m . Для вывода уравнения состояния Грюнейзен пользуется так наз. вириалом. Проще вычислять свободную энергию или какую-либо другую термодинамическую функцию, как мы это делали в III, § 13.

Мы получаем таким образом уравнение состояния для высоких температур:¹

$$\left. \begin{aligned} pV + \frac{ma}{3V^{\frac{n}{3}}} - \frac{nb}{3V^{\frac{m}{3}}} &= \frac{RT}{2} \\ (n+2)(n+1)n \frac{b'}{r^{n+2}} \psi_n - (m+2)(m+1)m \frac{a'}{r^{m+2}} \psi_m \\ (n+1)n \frac{b'}{r^{n+2}} \psi_n - (m+1)m \frac{a'}{r^{m+2}} \psi_m &= 3\gamma RT \end{aligned} \right\} \quad (107)$$

Коэффициент расширения мы получаем соответственно нашей формуле (81), однако здесь можно вычислить по (81, 107) величину γ . Для не слишком большого сжатия эта величина действительно получается в первом приближении независимой от давления и температуры:

$$\gamma = \frac{1}{6} \frac{(n+2)(n+1)\psi_n - (m+2)(m+1)\psi_m}{(n+1)\psi_n - (m+1)\psi_m}. \quad (108)$$

Для соотношения между сжимаемостью и частотой мы получаем:

$$\nu_0^2 = \frac{9N^{2/3}}{2\pi^2} \frac{(n+1)\psi_n - (m+1)\psi_m}{n-m} \frac{V^{1/3}}{\kappa_0 M}. \quad (109)$$

Подобную же формулу получили еще раньше для частоты остаточных лучей Маделунг² и Эйнштейн³ в форме

$$\lambda_0 = C \kappa_0^{1/2} M^{1/3} \rho^{1/6}, \quad (109)$$

С для типа каменной соли = $1,177 \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1}$.

¹ Ср. также: S. Ratnowsky. Ann. d. Phys. 38, 637. 1912; P. Debye. Wolfskehl-Vorträge.

² E. Madelung. Götting. Nachr. 43, 1910; Phys. ZS. 11, 898. 1910.

³ A. Einstein. Ann. d. Phys. 34, 170, 590; 35, 699. 1911; W. Sutherland. Phil. Mag. 20, 657. 1910.

§ 2. Гетерополярные соли. Электростатическая теория решетки. Гипотеза электростатических сил. Еще Маделунг,¹ как было сказано ранее, предполагал, что в целом ряде солей точки решетки заняты ионами; это было подтверждено исследованием при помощи рентгеновских лучей, в особенности работами Брэгга и Дебая. Коссель² развил это представление в систематическую теорию, согласно которой у большой группы соединений, полярных или гетерополярных солей, в точках решетки помещаются ионы. Эти ионы считаются замкнутыми и связываются друг с другом главным образом силами электростатического притяжения своих избыточных зарядов. Типичными представителями этих солей можно считать галогениды щелочных металлов. Если здесь фактически притягательная сила является исключительно кулоновской силой, действующей между полными зарядами ионов, то, во-первых, оправдывается гипотеза о центральной силе, действующей по направлению соединительной линии и зависящей не от этого направления, а только от расстояния. Во-вторых, известен и степенной закон, именно $m=1$; в-третьих, известен также и числовой коэффициент a' . Этот последний для двух ионов с валентностями Z_1 и Z_2 равен $e^2 Z_1 Z_2$, если e означает элементарный заряд. Относительно отталкивательных сил здесь еще ничего не говорится. Борн³ оставляет в силе общее выражение и определяет b' и n из данных опыта.

§ 3. Вычисление энергии решетки. Потенциал Маделунга. В силу того, что $m=1$, мы имеем здесь упомянутый в § 1 случай компенсации притягательных сил различных частиц на больших расстояниях. Это происходит потому, что сколько-нибудь значительные куски материи являются в целом нейтральными. Однако, вычисление сумм в силу такого отсутствия „абсолютной сходимости“ не совсем просто. Разработан целый ряд математических методов, прежде всего Аппеллем,⁴ независимо от него Маделунгом⁵ и — наконец Эвальдом,⁶ далее в последнее

¹ E. Madelung. Götting. Nachr. 43. 1910; Phys. ZS. 11, 898. 1910.

² W. Kossel. Ann. d. Phys. 49, 229. 1916; G. N. Lewis. Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 962. 1916; J. Langmuir, там же 41, 868, 1543. 1919.

³ M. Born u. A. Landé. Berl. Ber. 1048. 1918; Verh. d. D. Phys. Ges. 20, 210. 1918; M. Born, там же, 230.

⁴ P. Appell. Acta Math. 4, 313. 1884; 8, 265. 1886; Journ. de math. 4, 3, 5. 1887; Palermo Rend. 22, 361. 1906; L. Lichtenstein. Erz. Math. Wiss. II C 3, 31.

⁵ E. Madelung. Phys. ZS. 19, 524. 1918.

⁶ P. P. Ewald. Ann. d. Phys. 64, 253. 1921.

время Леннард-Джонсом.¹ Из них метод Эвальда является наиболее широко применимым, изложение Маделунга наиболее ясным физически. Последнее основывается на следующем ходе рассуждений: при вычислении сложных решеток эффект складывается из эффектов частичных решеток. Однако, для одной частичной решетки, в которой все частицы обладают одинаковым зарядом, потенциал оказывается бесконечно большим, т. е. в формулу входит бесконечно большая постоянная. Поэтому Маделунг предполагает, что по всей частичной решетке непрерывно и равномерно распределен заряд, имеющий такую же величину, но противоположный знак, так что теперь эта частичная система (непрерывный заряд — частичная решетка) будет электрически нейтральной. Теперь потенциал зависит лишь от структуры этой системы и потому он оказывается конечным, т. е. бесконечно большая постоянная исчезает. Если мы сложили все частичные решетки, то в силу нейтральности всей решетки добавленный непрерывный заряд нацело исключается. Для построения потенциала отдельной частичной решетки Маделунг образует эту последнюю из рядов точек, складывающихся в плоскости, из которых в свою очередь складывается пространственная решетка. Вычисление производится путем разложения распределения зарядов в ряд Фурье и решения соответствующего уравнения потенциала.

Результаты Маделунга дают не только так наз. собственный потенциал, т. е. полную потенциальную энергию всей решетки по отношению к отдельной точке решетки, но также и полное поле вблизи решетки. При этом замечательно, что потенциал плоскости, являющейся в общем нейтральной, например плоскости решетки NaCl, очень быстро убывает с возрастанием расстояния от этой плоскости, при-

мерно по формуле $e^{-2\pi\sqrt{2}\frac{z}{r_0}}$, так как действие заряда частиц одного рода, вследствие хорошего перемешивания их с частицами другого рода, в значительной мере компенсируется, так что структура становится заметной лишь в непосредственном соседстве с решеткой. Этой причиной объясняется незначительная сфера действия сил адсорбции и т. п.,² точно также лег-

¹ J. E. Lennard-Jones и A. E. Ingham. Proc. Roy. Soc. London 107, 636. 1925. Этот метод применяли лишь для $m > 3$. [(Ср. еще новый метод: H. M. Eujen. Phys. Rev. 39, 675. 1932]. (Ред.)

² Ср. например O. Blüh и N. Stark. ZS. f. Phys. 43, 575. 1927; W. Kossel, Gött. Nachr. 135. 1927.

кая раскалываемость вдоль определенных плоскостей, в то время как сцепление в данной плоскости оказывается значительно более сильным. Надо ожидать значительно большей величины сил адсорбции на углах и т. п. по сравнению с плоскостью.

Вообще потенциальная энергия (кулоновская часть) для кристалла бинарной соли, состоящего из N химических молекул, получается равною

$$-U_0^{(1)} = N\alpha \frac{Ze^2}{r_0}. \quad (110)$$

Здесь Z есть валентность ионов (1 для NaCl, 2 для CaO и т. д.), r_0 — ребро элементарного куба и α — числовая постоянная, так наз. потенциал Маделунга (при выражении этой постоянной надо смотреть, имеет ли r_0 действительно вышеуказанное значение, т. е. напр. для NaCl — расстояние от одного натриевого иона до следующего, или же означает только половинное расстояние — от натрия до хлора. В последнем случае α должно быть уменьшено вдвое). Для других солей мы имеем аналогичную форму. Вычисление проведено Эмерслебеном и другими¹ для целого ряда решеток. Мы даем сводку ряда вычисленных формул.² В таблице на стр. 93 первый столбец (α) дает потенциал Маделунга, второй (α') — числовую постоянную, соответствующую формуле

$-U_0 = \frac{\alpha'}{r_0}$, в которой энергия одного моля соли выражается в больших калориях, если r_0 измерять в онгстремах (10^{-8} см). Наконец, можно вместо постоянной решетки ввести также плотность и молекулярный вес; в этом случае мы пишем:

$$-U_0 = \alpha'' \sqrt{\frac{1}{V}}.$$

§ 4. Вывод отталкивательных сил из сжимаемости. Для отталкивательных сил мы пока сохраняем простое выражение Ми-Грюневейзена $\frac{b'}{r^n}$. При этом мы имеем, согласно II § 6 и IV § 1, для постоянной решетки и для сжимаемости в случае цен-

¹ A. Landé. Verh. d. D. Phys. Ges. 20, 217. 1918; F. Bormann. ZS. f. Phys. 1, 55. 1920; M. Born u. F. Bormann. Ann. d. Phys. 62, 218. 1920; O. Emersleben. Phys. ZS. 24, 73, 97. 1923; F. Hund. ZS. f. Phys. 34, 833. 1925; O. F. Bollnow. ZS. f. Phys. 33, 741. 1925. Кроме того работы, цитированные в § 13.

² По M. Born. Atomtheorie des festen Zustandes, 747 и M. Born u. O. F. Bollnow. Handb. d. Phys. 24.

Тип решетки	Значение r_0	Принятая в расчет валентн. катиона	α	α'	α''
Поваренная соль	Сторона куба Cl—Cl	1	3,495	1155	615
Хлористый цезий	" " Cl—Cl	1	2,036	663	561
Цинков, обманка	" " Zn—Zn	1	3,783	1250	664
Плавик, шпат . . .	" " Ca—Ca	2	11,636	3845	2042
TiO ₂ рутил . . .	Расстояние Ti—O	2	4,82	1594	—
TiO ₂ анатаз . . .	" Ti—O	2	4,80	1586	—
Окись меди . . .	" O—O	1	9,504	3194	2112

трированных решеток, в которых нет внутренних смещений, формулы:

$$-U_0 = \frac{Ne^2a}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right), \quad (111)$$

$$x_0 = \frac{9Pr_0^4}{(n-1)e^2a}. \quad (112)$$

Если решить последнее уравнение относительно n , мы получим

$$n - 1 = \frac{9Pr_0^4}{e^2ax_0} \quad (113)$$

или для типа каменной соли:

$$n = 1 + 3,496 \cdot 10^{-13} \frac{1}{x_0} \left(\frac{M}{\rho}\right)^{1/2}. \quad (113')$$

Для вычисления трудность заключается лишь в том, что приходится экстраполировать измеренные значения к абсолютному нулю. Тогда мы получаем следующую таблицу для n :¹

	F	Cl	Br	J
Li	5,9	8,0	8,7	
Na		9,1	9,5	
K	7,9	9,7	10,0	10,5
Rb			10,0	11,0

¹ Впервые *M. Born, A. Landé*, 1. с.; *J. C. Slater*. *Phys. Rev.* 23, 488. 1924; *F. Hund*. *ZS. f. Phys.* 34, 833. 1925; взято из статьи *K. F. Herzfeld*. *Handb. d. Phys.* 22, 454. Berlin, 1926. (Новые более точные термодинамические методы для вывода отталкивательных сил из сжимаемости см. *J. H. Hildebrand*. *Phys. ZS.* 67, 127. 1931; *M. Born* и *J. E. Mayer*, *Phys. ZS.* 75, 1. 1932. (Ред.).

Можно еще, как указал Слэтер, вычислить изменение сжимаемости с давлением. Легкий расчет дает для этой величины (Слэтер определяет $\kappa = -\frac{1}{V_0} \frac{\partial V}{\partial p}$):

$$\frac{1}{\kappa_0 V_0} \frac{\partial^2 V}{\partial p^2} = \frac{r_0^4}{3Ne^2\alpha} \frac{n+10}{n-1}. \quad (114)$$

Из этой формулы также можно вычислить n . Получается:¹

	F	Cl	Br	J
Li	14,3	11,9	12,8	
Na		9,8	9,5	
K	8,9	6,5	7,1	6,8
Rb			6,2	6,8

Полученные числа не согласуются с предыдущей таблицей. Это можно объяснить тем, что выражение для отталкивательных сил является лишь грубым приближением (ср. § 10). Чем больше раз мы дифференцируем, тем большее значение имеет точный ход изменения отталкивательных сил. Для энергии решетки они имеют сравнительно малое значение, для сжимаемости их значение является уже преобладающим, и в еще большей мере это имеет место для только что вычисленной величины.

Первоначально Борн² вывел из полученных чисел заключение, что, в первом приближении можно положить для всех щелочных галогенидов $n=9$. Леннард-Джонс³ и его сотрудники уточнили этот вывод, приняв для каждого типа построения ионов (например калий и хлор—тип аргона) индивидуальный коэффициент отталкивания и затем подобрав соответствующие друг другу значения величины b для различных ионов одного и того же типа с помощью молекулярных рефракций. Дело в том, что величина $\frac{b}{e^2}$ должна иметь размерность $(n-1)$ -ой степени длины, между тем как молекулярную рефракцию, вообще говоря, принимают пропорциональную объему ионов, т. е. третьей степени

¹ J. C. Slater. Phys. Rev. 23, 488. 1924.

² M. Born u. A. Landé, 1. с.

³ J. E. Lennard-Jones. Proc. Roy. Soc. London 106, 441, 463, 709. 1924; 107, 157. 1925; 109, 584. 1925; J. E. Lennard-Jones u. P. A. Taylor, там же 112, 214. 1926; J. E. Lennard-Jones u. B. M. Dent, там же 230. В последней работе ценная сводка результатов. Ср. также K. F. Herzfeld. Jahrb. d. Radioakt. 19, 259. 1922.

длины. Таким образом Леннард-Джонс связал отталкивательные силы, действующие между ионами в решетке, с силами, которые действуют между одинаково построенными газовыми атомами и определяют для них длину свободного пути и коэффициент Ван-дер-Ваальса b . Однако, при этом еще сказываются некоторые дефекты в согласии результатов между собою. Авторы пользуются значениями $n=9$ для ионов, подобных неону и аргону, $n=10$ для подобных криптому и $n=11$ для подобных ксенону. Для комбинаций ионов различных типов они принимают средние значения.

§ 5. Энергия решетки. Энергия решетки какой-либо соли при абсолютном нуле, согласно (102), равна

$$-U_0 = \frac{Ne^2\alpha}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right). \quad (111)$$

Следовательно, отталкивание уменьшает потенциальную энергию в состоянии равновесия лишь примерно на 10%, между тем как отталкивательные силы равны притягательным. Вследствие этого, неточное знание n не имеет большого значения для величины энергии решетки, так как изменение с 9 на 10 меняет поправочный член на 10%, а следовательно всю энергию лишь примерно на 1%. Поэтому можно с достаточной точностью написать:

$$-U_0 = \frac{Ne^2\alpha}{r_0} \frac{8}{9}. \quad (111')$$

Если сравнить вычисленные таким способом значения со значениями, вычисленными чисто термодинамическим путем, то получается следующая таблица: ¹

	Na	K	Rb
Cl {	181	165	160
	$U_{\text{эксп.}}$		
Br {	182	163	155
	$U_{\text{теор.}}$		
J {	168	154	150
	$U_{\text{эксп.}}$		
	172	155	149
	$U_{\text{теор.}}$		
	156	143	139
	$U_{\text{эксп.}}$		
	158	145	139
	$U_{\text{теор.}}$		

¹ H. G. Grimm. Handb. d. Phys. 24, 497. Berlin, 1926.

Надо сказать, что в экспериментальных значениях энергий решетки заключается еще неуверенность относительно величины сродства к электронам. Более надежными являются, как говорилось в II § 7, разности, которые все же дают удовлетворительное согласие. Проверка по теплотам растворения взаимных пар солей дает по Ланге: ¹

	ΔU	ΔL
KCl + NaBr — KBr — NaCl . . .	—2,6	—1,69
KBr + NaJ — KJ — NaBr . . .	—3,0	—1,76
KCl + NaJ — KJ — NaCl . . .	—5,5	—3,46

Экспериментальные значения, повидимому, верны до 0,1 большой калории. Согласие можно считать весьма удовлетворительным, если принять во внимание, что теоретические значения представляют собою разности четырех чисел. Если мы перейдем к двухвалентным ионам, например CaO, то вычисления становятся гораздо менее надежными, так как относительно сродства к электрону иона окиси слишком мало известно. Однако весьма характерно, что по формуле энергия решетки оказывается примерно в 4 раза больше (Z^2). Эта значительно большая энергия решетки и связанная с нею значительно большая разность энергий для многих других процессов делает щелочно-земельные окислы столь тугоплавкими, нелетучими и т. п. ²

Если, таким образом, щелочные галогениды удовлетворительно поддаются расчету, то для подобных же образом построенных галогенидов меди и серебра появляются существенные отступления; напр., несмотря на почти одинаковую постоянную решетки энергия решетки хлористого серебра приблизительно на 18 больших калорий превышает энергию решетки хлористого натрия. (Это обнаруживается в значительно большем отрицательном значении теплоты растворения, а следовательно и в меньшей растворимости). Для хлористого серебра это еще можно формально истолковать, принимая очень большое значение для n^3 и связывая это большое значение с наличием 18-электронной оболочки у иона серебра; однако, у AgBr энергия решетки равна уже 200 большим калориям и, следовательно, превышает кулоновскую притягательную силу. Поэтому в данном случае приходится допустить существование еще иной притягательной силы.

¹ E. Lange. ZS. f. phys. Chem. 116, 337. 1925.

² Ср. например H. G. Grimm. Handb. d. Phys. 24.

³ H. G. Grimm. ZS. f. phys. Chem. 102, 113, 141, 504. 1922. Более новые данные создают и для AgCl то же положение, что и для AgBr.

Фаянс¹ объясняет эту последнюю деформациями анионов под сильным действием иона Ag^+ . *

§ 6. Образование смешанных кристаллов. Многие соли при выделении из общего расплава или раствора образуют смешанные кристаллы. В настоящих смешанных кристаллах частицы перемешаны беспорядочно.² Согласно рентгенографическим исследованиям Вегарда,³ при этом смешанный кристалл имеет единую постоянную решетки, величина которой лежит между величинами, соответствующими отдельным составляющим. Вегард выводит заключение относительно линейной зависимости между постоянными решеток, согласно формуле смешения. Однако, с уверенностью этого нельзя утверждать, так как при нормальной температуре лишь пары солей с весьма близкими по величине постоянными решеток образуют смешанные кристаллы.⁴ Если вышеприведенные утверждения соответствуют действительности, то теория решетки позволяет вычислить энергию решетки смешанного кристалла, а затем, вычитая энергию решеток чистых компонентов — также и теплоту образования смешанного кристалла из них. Это вычисление было произведено Гриммом и Герцфельдом⁵ на основе общего допущения, что между постоянной решетки смешанного кристалла r и постоянными решетками компонентов r_1, r_2 , при отношении концентраций $x : (1 - x)$ молей, имеет место уравнение

$$r^2 = r_1^2 x + r_2^2 (1 - x),$$

причем расчет был произведен для значений $s=1$ (Вегард), $s=2$, $s=3$ (аддитивность объемов), $s=4$, $s=8$ (что должно иметь место по теории решетки при $n=9$), и притом для солей,

¹ K. Fajans. *Naturwissensch.* 11, 165. 1923; *ZS. f. Krist.* 61, 18. 1925; 66, 321. 1928; *Успехи физ. наук* 5, 294. 1926.

* Новые работы по вычислению энергии решетки для галонелидов щелочных металлов, а также серебра и таллия — см. J. E. Mayer и L. Helmholtz. *Z. Phys.* 75, 19. 1932; J. E. Mayer. *J. chem. Phys.* 1, 327. 1933. (Ред.)

² M. v. Laue. *Ann. d. Phys.* 56, 497. 1918; 78, 167. 1925. Напротив G. Tammann. *ZS. f. anorg. Chem.* 109, 1. 1919.

³ L. Vegard. *ZS. f. Phys.* 5, 17. 1921, где излагаются общие теоретические соображения относительно образования смешанных кристаллов. L. Vegard и Th. Hauge. *ZS. f. Phys.* 42, 1. 1927; 43, 299. 1927.

⁴ Например H. G. Grimm. *ZS. f. Krist.* 47, 547. 1923; далее обширный материал у V. M. Goldschmidt. *Det Norske Vid. Akad. Skr. Oslo, Math.-Nat. Kl.* 1922—1926.

⁵ H. G. Grimm и K. F. Herzfeld. *ZS. f. Phys.* 16, 77, 84. 1923.

имеющих один общий ион (NaCl и KCl ; KCl и KBr и т. д.). Теплоты смешения оказываются, в соответствии с опытом, во всех случаях отрицательными и по величине равными от $1/3$ до 1 б. кал. на моль. Затем Герцфельд с помощью полученных величин теплового эффекта вывел все термодинамические формулы для смешиваемости и выделения из растворов.

§ 7. Теплота испарения. Как было указано в II § 7, из энергии решетки и работы диссоциации газообразных молекул можно вычислить теплоту возгонки. Если бы возможно было считать ионы в газообразной молекуле совершенно подобными ионам в твердом кристалле и твердыми, то имели бы силу следующие приближенные уравнения:

$$\left. \begin{aligned} -\frac{U'}{N} &= \frac{e^2}{r} - \frac{b}{6r^n}; & \frac{1}{N} \frac{dU'}{dr} &= -\frac{e^2}{r^2} - \frac{bn}{6r^{n+1}}; \\ r_0' &= \sqrt[n-1]{\frac{bn}{6e^2}} = r_0 \sqrt[n-1]{\frac{\alpha}{6}}; \\ -\frac{U_0'}{N} &= \frac{e}{r_0'} \left(1 - \frac{1}{n}\right); & U_0' &= U_0 \frac{1}{\alpha} \sqrt[n-1]{\frac{6}{\alpha}}. \end{aligned} \right\} \quad (115)$$

Следовательно, теплота диссоциации составляет постоянную долю энергии решетки, и то же самое относится к теплоте возгонки $U_0 - U_0'$, как указал Рейс.¹ Однако вычисленные по такому способу теплоты возгонки не согласуются с измеренными Вартенбергом.²

Борн и Гейзенберг³ сделали попытку внести поправку в расчеты, учтя то обстоятельство, что в решетке каждый ион окружен со всех сторон другими, между тем как в молекуле пара он лишь с одной стороны имеет соседа. Так как электроны в каждом ионе подвижны, о чем свидетельствует преломление света, то под влиянием поля соседнего иона должен индуцироваться диполь, которому соответствует добавочная энергия

$$\frac{1}{2} \cdot (\text{поляризуемость}) \cdot (\text{сила поля})^2.$$

Борн и Гейзенберг пользуются с одной стороны величинами

¹ A. Reiss. ZS. f. Phys. 1, 204, 294, 299. 1920; 2, 57. 1920.

² H. v. Wartenberg. ZS. f. Elektrochem. 27, 162. 1921 (с H. Albrecht'ом); там же 568 (с H. Schulz'ем).

³ M. Born и W. Heisenberg. ZS. f. Phys. 23, 388. 1924.

поляризуемости, вычисленными из молекулярной рефракции, и относящимися к почти однородным полям, с другой стороны — теми данными, которые они вычисляют на основании теории спектров. За силу поля они принимают значение, существующее в центре иона по закону Кулона; однако, полученные таким способом числа отклоняются примерно настолько же (в другую сторону), как и первоначально вычисленные по Рейсу. Это обусловливается, очевидно, тем, что, во-первых, в столь неоднородном поле нельзя вводить в расчет ту же величину поляризуемости, что и в однородных полях, и, во-вторых, вследствие большой силы поля сама поляризуемость изменяется (деформация по Фаянсу).

§ 8. Вычисление упругих постоянных.¹ В § 4 была вычислена сжимаемость для кубической центрированной решетки. Ближайшей задачей является вычисление c_{11} ; c_{12} выводится из него и из сжимаемости по (6). Для этого случая Борн полагает коэффициент для силы между двумя противоположными ионами равным b'_{12} , а сила между однородными ионами вводится в форме $\beta = \frac{b'_{11} + b'_{12}}{2b'_{12}}$. Тогда величину $c_{11} = A$ (23) для случая общей формулы Грюнейзена можно написать так [ср. также (97)]:

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{6r_0^3} \left\{ -\frac{a'_{12}m}{r_0^m} (m+2) S_1(m) + \frac{b'}{r_0^n} n(n+2) S_1(n) \right\} = \\ &= \frac{1}{6r_0^3} \frac{a'_{12}m}{r_0^m} S_0(m) \left\{ (n+2) \frac{S_1(n)}{S_0(n)} - (m+2) \frac{S_1(m)}{S_0(m)} \right\} = \\ &= -\frac{1}{6r_0^3 N} U_0 \frac{mn}{n-m} \left\{ (n+2) \frac{S_1(n)}{S_0(n)} - (m+2) \frac{S_1(m)}{S_0(m)} \right\}, \end{aligned} \quad (116)$$

где

$$U_0 = -\frac{Na'_{12}m}{r_0^m} S_0(m) \left(\frac{1}{m} - \frac{1}{n} \right) \quad (117)$$

есть отрицательная энергия решетки, а входящие в выражение числовые суммы имеют следующие значения:

¹ M. Born, Ann. d. Phys. 61, 87. 1920; Verh. d. D. Phys. Ges. 21, 533. 1919; G. Heckmann, ZS. f. Phys. 23, 47. 1924.

$$\begin{aligned}
 S_1(m) &= 3 \sum_{lpq} \{ (1+p+q)^2 + (1+q+l)^2 + \\
 &\quad + (1+l+p)^2 \}^{-\frac{m}{2}-2} (1+p+q)^4 + \\
 &+ 3\beta \sum_{lpq}' \{ (p+q)^2 + (q+l)^2 + (l+p)^2 \}^{-\frac{m}{2}-2} (p+q)^4; \\
 S_0'(m) &= \sum_{lpq} \{ (1+p+q)^2 + (1+q+l)^2 + \\
 &\quad + (1+l+p)^2 \}^{-\frac{m}{2}}; \\
 S_0(m) &= S_0'(m) + \beta \sum_{lpq}' \{ (p+q)^2 + (q+l)^2 + \\
 &\quad + (l+p)^2 \}^{-\frac{m}{2}}.
 \end{aligned} \quad (118)$$

Затем находим для величин, встречающихся в II § 4 и III § 14:

$$\begin{aligned}
 D &= \frac{1}{6r_0^3 r_0^{m+2}} a'_{12} m S_0(m) \left\{ (n-1) \frac{S_0'(n+2)}{S_0(n)} - \right. \\
 &\quad \left. - (m-1) \frac{S_0'(m+2)}{S_0(m)} \right\}, \\
 A' &= - \frac{1}{6r_0^3 r_0^{m+2}} a'_{12} m S_0(m) \left\{ (n+2)^2 \frac{S_1(n)}{S_0(n)} - \right. \\
 &\quad \left. - n - (m+2)^2 \frac{S_1(m)}{S_0(m)} + m \right\}, \\
 A' + 2B &= - \frac{1}{6r_0^3 r_0^{m+2}} a'_{12} m S_0(m) (n-m)(n-m+1), \\
 D' &= - \frac{1}{6r_0^3 r_0^{m+2}} a'_{12} m S_0(m) \left\{ (n+2)(n+1) \frac{S_0'(n+2)}{S_0(n)} - \right. \\
 &\quad \left. - (m+2)(m-1) \frac{S_0'(m+2)}{S_0(m)} \right\},
 \end{aligned} \quad (119)$$

между тем как для $A + 2B$ попережнему имеют место уравнения (6) и (104).

Специализируем теперь наши выражения, полагая $m=1$, $a'_{11} = a'_{22} = e^2$, $a'_{12} = -e^2$.

Тогда $S_0(1)$ обращается в постоянную Маделунга α , отне-

сенную к нашему r_0 , т. е. 1,747. Далее получается следующая табличка: ¹

$n = 8$	$S_0(8) = 6,14 + 0,79\beta$	$S_0'(8+2) = 6,04$	$S_1(8) = 6,05 + 0,39\beta$
$n = 9$	$S_0(9) = 6,07 + 0,54\beta$	$S_0'(9+2) = 6,02$	$S_1(9) = 6,02 + 0,27\beta$
$n = 10$	$S_0(10) = 6,04 + 0,38\beta$	$S_0'(10+2) = 6,01$	$S_1(10) = 6,01 + 0,19\beta$

Если положить $\beta = 1$, т. е. принять постоянную отталкивания между катионом и анионом равною арифметическому среднему постоянных отталкивания между двумя анионами и двумя катионами, то получается следующее соответствие:

	$c_{11\text{эксп.}}^2$	$c_{11\text{теор.}}$
NaCl	$4,68 \cdot 10^{11}$	$6,44 \cdot 10^{11}$
KCl	$3,68 \cdot 10^{11}$	$4,12 \cdot 10^{11}$

Борн и Броди ³ сделали попытку добиться лучшего согласия, принимая для β иное значение.

В прилагаемой таблице приведены теоретические значения c_{11} для различных значений величины β .

β	-1,5	-1,0	-0,5	0	0,5	1,0	1,5
NaCl	5,62	5,10	4,72	4,57	4,04	3,71	$3,50 \cdot 10^{11}$
KCl	4,11	3,89	3,70	3,54	3,39	3,22	3,09

так что при $\beta = -0,5$ получается наилучшее согласие. Этот результат означает, что добавочные силы, которые между разноименными ионами дают отталкивание, по крайней мере для одного сорта одноименных ионов, являются притягательными. С помощью этих значений можно вычислить величину D и тем самым длину волны собственных колебаний. Из (63) получаем:

$$\left. \begin{aligned} 2\pi\nu_0 &= \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right) \frac{Ne^{2\alpha}}{r_0^3} (n-1) \frac{S_0'(n+2)}{S_0(n)}}, \\ \lambda &= 6,03 \sqrt{\frac{M_1 M_2}{\rho (n-1) S_0'(n+2)}}. \end{aligned} \right\} \quad (120)$$

Согласие с опытом получается удовлетворительным.

¹ Здесь предполагается решетка NaCl и вводится ромбоэдрическая ячейка, в которой координаты частицы 1 будут: $r_0(p+q)$, $r_0(q+l)$, $r_0(l+p)$, а для частицы 2: $r_0(1+p+q)$, $r_0(1+q+l)$, $r_0(1+l+p)$. r_0 есть расстояние 1—2.

² W. Voigt. Lehrbuch der Kristallphysik, p. 774.

³ M. Born u. E. Brody. ZS. f. Phys. 7, 217. 1922.

Гекман выполнил соответствующие вычисления для плавикового шпата.¹ Подобным же образом Борн и Борманн² поступили с цинковой обманкой. В этом последнем случае можно вычислить также и пьезоэлектрическую постоянную, однако согласие с опытом неудовлетворительно. Для исправления этих разногласий Гекман³ переработал всю теорию заново, введя дипольные силы. Как мы уже упоминали в § 7, можно ожидать, что одностороннее поле будет вызывать смещение электронов в отдельном ионе. Таким образом из каждого иона образуется диполь, который дает добавочную силу как в своем взаимодействии с производящим его полем, так и с диполями соседних частиц. Так как эти диполи имеют определенное направление, то теперь силы, вообще говоря, уже не будут центральными. Однако, при наших предположениях в случае центрированных решеток в состоянии покоя не должны возникать диполи, и следовательно, не должна и появляться добавочная энергия, в противоположность соображениям Фаянса (§ 5). Точно также ϵ_{11} и ϵ_{12} , играющие роль лишь при симметричных деформациях, должны оставаться без изменения, между тем как все остальные постоянные подвергаются существенному изменению. Однако не удастся достичь существенного улучшения, количественное согласие остается неудовлетворительным. Гекман пытается пойти дальше путем введения неопределенного множителя.

§ 9. Поверхностное натяжение. Прочность на разрыв и на срезывание. Общую формулу для поверхностного натяжения мы вывели уже в II § 8. На основании того, что мы сказали в § 3 относительно незначительности действия на расстоянии в силу хорошей компенсации противоположных зарядов, связность, напр. вдоль плоскостей куба каменной соли, вызывается в основе лишь действием соседних плоскостей решетки. Первое вычисление поверхностного натяжения для решетки каменной соли произвели Борн и Штерн.⁴ Получается

$$\sigma = 0,933 \frac{e^2}{r^3} = \frac{4030}{V} \frac{\text{эрг}}{\text{см}^{-1}}, \quad (121)$$

если V обозначает объем одного моля соли. Они вычислили ту же самую величину также и для плоскости ромбического додекаэдра и показали, что в этом случае поверхностное натя-

¹ G. Heckmann. ZS. f. Phys. 22, 349. 1924.

² M. Born u. E. Bormann. Ann. d. Phys. 62, 218. 1920.

³ G. Heckmann. ZS. f. Krist. 61, 250. 1925; ZS. f. Phys. 31, 219. 1925.

⁴ M. Born u. O. Stern. Berl. Ber. 901. 1919.

жение больше в 2,71 раза, чем и можно объяснить непоявление этой плоскости при кристаллизации. Кроме того, те же авторы вычислили еще и „энергии ребер“. Ямада¹ распространил это вычисление и на другие плоскости, представляя их себе не в виде гладких плоскостей, а построенными из ступенек различной ширины. При этом необходимо, сверх работы разделения соседних плоскостей решетки, совершить еще работу, необходимую для разрезания плоскостей на ступени. Он показал таким образом, что плоскости куба действительно соответствуют минимумам поверхностной энергии. Бимиллер² улучшил расчеты Ямады, приняв во внимание еще и дипольные силы. Эйтель³ исследовал несколько плоскостей цинковой обманки.

Наиболее тесно связана с поверхностным натяжением прочность на разрыв. Под нею разумеется максимальная сила, могущая возникнуть при растяжении кристалла. Как уже упоминалось на стр. 76, при увеличении растяжения притягательная сила сначала возрастает, а затем начинает убывать. Впервые Поляни⁴ указал, что здесь повидимому имеются экспериментальные затруднения. Затем Цвикки⁵ действительно произвел вычисление и получил прочность более чем в 300 раз превышающую наблюдаемую. Однако, вскоре выяснилось, что измерения, производимые обычными способами, не безупречны. Именно, при испытании на разрыв под водой прочность оказывается значительно выше.⁶ Это свидетельствует о том, что разрыв нормально определяется не прочностью материала в массе, а небольшими поверхностными дефектами. Этот взгляд высказывался еще раньше.⁷ Впрочем, и помимо этого все более выясняется, что целый ряд явлений, при которых кристалл ведет себя не так, как можно было бы предполагать по правильному строению решетки, повидимому обуславливаются наличием боль-

¹ M. Yamada. Phys. ZS. 24, 364. 1923; 25, 52. 1924; ср. также W. D. Kusnezow, ZS. f. Phys. 42, 905. 1927.

² J. Bimüller. Götting. Dissert. 1926; ZS. f. Phys. 38, 759. 1926.

³ W. Eitel. Senckenbergiana 2, 81. 1920.

⁴ M. Polanyi. ZS. f. Phys. 7, 323. 1921.

⁵ F. Zwicky. Phys. ZS. 24, 131. 1923.

⁶ A. Joffé, M. W. Kirpitschewa и M. A. Lewitzky. ZS. f. Phys., 22, 286. 1924. Возражения M. Ewald и M. Polanyi, ZS. f. Phys. 28, 29; 31, 746. 1924; ср. также A. Joffé и M. A. Lewitzky, там же 31, 576. 1924; H. Müller. Phys. ZS. 25, 223. 1925; A. Joffé. Phys. ZS. 28, 911. 1927, также и относительно электрической прочности.

⁷ A. A. Griffith. Phil. Trans. London (A) 221, 163. 1920; A. Smekal. Naturwissensch. 10, 799, 1921; G. N. Antonoff. Phil. Mag. 44, 62. 1922,

ного числа внутренних поверхностей (мозаичный кристалл).¹ Возражение, что измерение под водой дает неправильную картину, что обычные измерения не искажаются действием поверхностных трещин, Иоффе и Левитская опровергают,² исследуя прочность шаров из каменной соли по отношению к термическим напряжениям, возникающим внутри их при быстром нагревании; они находят, что в этом последнем случае порядок величины прочности близок к теоретическому значению.

Если очень сильно деформировать кристаллы, то, как известно, появляются так называемые пластические деформации, при которых происходят главным образом скольжения вдоль плоскостей решетки.³ Это явление Беккер⁴ истолковал следующим образом.

Представим себе кристалл, подвергнутый действию упругих напряжений. Вследствие теплового движения внутри этого кристалла будут возникать местные сжатия и т. п., связанные с местными вариациями величины напряжений. Чем больше эти отклонения от нормального значения и чем на большие пространства они распространяются, тем реже они будут иметь место. С другой стороны, их интенсивность будет возрастать с повышением температуры. Беккер предполагает, что скольжение наступает в том случае, когда, благодаря подобным вариациям, возникают напряжения, превышающие прочность на разрыв, в пределах небольшого участка; величину их он оставляет неопределенною, чтобы найти ее затем из опыта. Частоту определенной величины вариации напряжения он вычисляет по фор-

муле Больцмана $e^{-\frac{U}{kT}}$, где U есть энергия упругой деформации. При этом скорость скольжения получается весьма сильно зависящею от температуры, как это и в самом деле имеет место для монокристаллов. При сравнении с опытом для критического напряжения действительно получается значение, близкое к предельной прочности; необходимая величина участка, в пределах которого напряжение должно превосходить это значение, получается равною примерно 3000 атомов, что в смысле порядка величины хорошо согласуется с вычислениями Смекала.

¹ A. Smekal. Phys. ZS. 26, 707. 1925; 27, 837. 1926; Wien. Anz., 1925, № 15, 19; 1926 № 25; 1927 № 3; G. v. Hevesy. ZS. f. Phys. 10, 80. 1922.

² A. Joffé. и M. A. Lewitzky. ZS. f. Phys. 35, 442. 1926; ср. также дискуссию Trans. Farad. Soc. 24, февраль и март 1926.

³ Экспериментальные данные см. Handb. d. Exp.-Phys. 5, статья Sachs.

⁴ R. Becker. Phys. ZS. 26, 919. 1925; ZS. f. Phys. 33, 185. 1925.

Другую теорию прочности на срезывание развил Френкель.¹ Бриллюэн² еще ранее дал теорию внутреннего трения в жидкостях, в которой он предполагает, что атомы в жидкостях расположены подобно тому, как и в кристаллах. В таком случае при рассматриваемом движении плоскости кристалла скользят друг по другу. Так как потенциал подобной плоскости есть функция периодическая относительно координат x , y на этой плоскости, то и сила, противодействующая этому перемещению, должна быть периодической. В таком случае прочность на срезывание определяется максимальным значением этой силы. Френкель уточняет этим рассуждения, во-первых, учитывая, что при этом должны происходить также и перемещения, перпендикулярные к плоскости скольжения, и во-вторых — принимая специально электростатические силы.

Однако, при более точном проведении этой идеи возникают затруднения, так как выбранная Френкелем отталкивательная сила при этом вообще не приводит к положительному значению прочности на срезывание. Он вычисляет также и прочность на разрыв, рассматривавшуюся ранее Цвикки.

§ 10. Природа отталкивательных сил. Борн и Ланде объясняли показатель в выражении силы отталкивания $n=9$ электростатическим действием неподвижных электронных оболочек атомов, расположенных с соблюдением кубической симметрии. Фаянс и Герцфельд³ уточнили эти расчеты, причем им удалось выразить коэффициент b' , а также вновь введенные коэффициенты следующих членов, для которых $n=5$ и $n=7$, через величину электронной оболочки, и таким образом при помощи 7 величин удовлетворительно вычислить постоянные решеток 11 солей. Далее Гримм⁴ произвел вычисления для двухвалентных веществ, Швенденвейн⁵ распространил их на другую модель атома. Однако, против всех этих соображений можно сделать существенные возражения. Во-первых, в действительности электроны не являются неподвижными, хотя это обстоятельство можно исключить, беря среднее для последовательно занимаемых положений, как это уже сделал Швенденвейн. Гораздо серьезнее второе затруднение. По теореме Хивисайда устойчивое равнове-

¹ J. Frenkel. *ZS. f. Phys.* 37, 572. 1926.

² L. Brillouin. *Journ. de Phys.* 3, 326, 362. 1922.

³ K. Fajans u. K. F. Herzfeld. *ZS. f. Phys.* 2, 309. 1920.

⁴ H. G. Grimms. *ZS. f. Phys.* Chem. 98, 390. 1921.

⁵ H. Schwenndenwein. *ZS. f. Phys.* 4, 73. 1921; ср. также A. Landé, там же 4, 450. 1921; J. Frenkel. *ZS. f. Phys.* 25, 1. 1924; 30, 50. 1924.

сие при чисто электростатических силах невозможно. Это имеет свое внутреннее основание в том, что всякая нормально построенная система электрических зарядов должна создавать поле, в котором концы силовых линий находятся лишь на зарядах. В системе, состоящей, во-первых, из избыточного ионного заряда и, во-вторых, из совокупности произвольно расположенных зарядов, в целом нейтральной, действует во вне, во-первых, кулоновская сила избыточного заряда и, во-вторых, поле, в котором все силовые линии, исходящие от системы частиц, опять к ней возвращаются. Это означает, что действие электронной оболочки или нейтральной системы, остающейся за вычетом избыточного заряда, должно давать отталкивание и фактически дает такое отталкивание в определенных направлениях, между тем как в других направлениях получается столь же сильное притяжение. Нельзя понять, почему ионы должны располагаться таким образом, что действительно получается такое отталкивание. Два куба из электронов, имеющие в центрах восьмикратные положительные заряды, действительно, будут отталкиваться, когда они расположены грань против грани, но будут притягиваться, когда вершина одного расположена против грани другого. Если их предоставить самим себе, то они, разумеется, займут это последнее положение и упадут друг на друга.¹ Дебай² для того, чтобы получить во всех случаях отталкивание, которое, по видимому, необходимо для объяснения непроницаемости материи, обратился к динамическим взаимодействиям; он вычислил для определенных простых случаев реакцию движения электронов в одном из атомов на движения другого атома, и показал, что оно соответствует отталкиванию. Однако, более точное рассмотрение показывает,³ что и эта трактовка не во всех случаях дает отталкивание.

В самое последнее время вопрос выяснен, благодаря развитию квантовой механики.⁴ По представлению Шредингера отрицательный электрический заряд распределен в атоме непрерывно, причем в определенных оболочках происходит его concentra-

¹ Заметим, что эти электростатические отталкивательные силы не являются центральными. Из числа решений уравнения потенциала только кулоновское обладает шаровой симметрией.

² P. Debye. Phys. ZS. 22, 302. 1921.

³ K. F. Herzfeld. Handb. d. Phys. 22, 446. Berlin, 1926.

⁴ W. Heisenberg. ZS. f. Phys. 33, 879. 1925 и далее. Сводка у M. Born. Vorträge über Atomdynamik. Berlin, 1926. Далее K. Schrödinger. Abhandlungen über Wellenmechanik. Leipzig, 1927.

ция, — в обе стороны — наружу и внутрь — плотность заряда постепенно убывает. По представлению Борна—Гейзенберга, это распределение следует рассматривать лишь как среднее распределение заряда во время движения точечного электрона. Если рассчитать приближенно взаимодействие двух ионов, то окажется, что их электронные оболочки частично проникают друг в друга. В таком случае отталкивательная сила происходит просто оттого, что ядро одного иона частью находится внутри электронного заряда другого иона и потому испытывает со стороны ядра этого последнего отталкивательную силу, которой уже не противодействует влияние полного электронного заряда. Это представление, впервые высказанное Унзельдом, во-первых, приводит для случая ионов с замкнутыми оболочками к центральным силам, так как Унзельд¹ показал, что действие замкнутых оболочек обладает шаровой симметрией. Во-вторых, оно дает возможность и непосредственного вычисления отталкивательных сил^{2, 3}. Однако, оказывается, что правильное выражение для этих последних будет не $\frac{b^1}{r^n}$, а смотря по квантовому числу внешних оболочек (оболочка K , оболочка L), закон получает несколько различную форму. Для оболочки L (неон, Na^+ , F^-) получается

$$\frac{e^2 Z}{r} e^{-R} \left(\frac{8}{R} + 6 + 2R + \frac{R^2}{2} \right), \quad (122)$$

где Z обозначает заряд ядра, r' — радиус водородной орбиты по Бору и $R = Z \frac{r'}{r}$. Впрочем, тот же результат можно приближенно выразить и через $\frac{b^1}{r^n}$, только в данном случае выбор величины n зависит от R , т. е. от постоянной решетки r . Если приравнять значения функции и ее первой производной, то по Унзельду для действия двух оболочек L друг на друга получаем:

R	4	6	8	12
n	3,08	4,75	6,56	10,4.

§ 11. Молярная рефракция кристаллов. В случае кубических кристаллов, молярные рефракции $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ должны аддитивно

¹ A. Unsöld. Ann. d. Phys. 82, 355. 1927.

² L. Pauling. Proc. Roy. Soc. London 114, 181. 1927.

³ A. Unsöld. ZS. f. Phys. 43, 563. 1927; F. London. ZS. f. Phys. 46, 455. 1928.

складываться из рефракций отдельных ионов, если ионы не изменяются при составлении из них кристалла (III, § 7). Однако, более точное исследование, произведенное главным образом Фаянсом и Йоосом,¹ показывает, что это не так. Указанные авторы путем сравнения молярной рефракции различных кристаллов с рефракциями растворов, а также путем рассмотрения тождественно построенного благородного газа (например, аргона в случае K^+ и Cl^-) определили рефракции свободных ионов и затем, по разности между наблюдаемой рефракцией для кристалла и рефракцией, вычисленной аддитивно из рефракций свободных ионов, определили изменение ионных рефракций при построении кристалла соли. Оказывается, что в общем изменения тем значительнее, чем больше сама рефракция, т. е. чем легче поляризуется ион. Так как, вообще говоря, катионы меньше и прочнее, чем анионы, то главное воздействие происходит со стороны катиона на анион, причем оно состоит в упрочнении (уменьшении рефракции), которое тем сильнее, чем больше анион (чем легче он поддается поляризации), чем больше заряд катиона и чем больше он приближается к аниону. Кроме того, и анион влияет на катион, причем он действует расслабляющим образом, т. е. в сторону повышения его рефракции, причем качественно законы получаются те же самые. Поэтому данный эффект особенно заметен для больших катионов и малых анионов, напр., для RbF и CsF . Недавно Фаянс² установил и количественные законы этого действия. Фаянс рассматривает это действие как деформацию; однако под этим словом нельзя понимать простое образование диполя, заряды которого подвергаются действию квази-упругих сил, стремящихся возвратить их в положение равновесия. Действительно, пока силы остаются квази-упругими, образование диполя под влиянием действующих в решетке сил не изменяет частоты колебания, возникающего под влиянием света. Частота возникающего колебания, согласно III § 13 и 14, меняется лишь в том случае, когда поляризация, возникающая под действием сил решетки, настолько велика, что мы выходим за пределы действия закона Гука. По Фаянсу, такими именно и должны быть возникающие в решетке поляризации, и их-то он и разумеет под словом «деформация».

¹ K. Fajans u. G. Joos. ZS. f. Phys. 23, 1. 1924; ср. также A. Heydweiller. Ann. d. Phys. 41, 499. 1913; 48, 681. 1915; 49, 653. 1916; Verh. d. D. Phys. Ges. 16, 722. 1914; J. A. Wasastjerna. Comm. Fenn. 1, 7. 1918.

² K. Fajans. Trans. Faraday Soc. 23, 357. 1927.

На несколько другой точке зрения стоят Герцфельд и Вольф.¹ Они попытались выразить дисперсию NaCl и KCl в видимой области с помощью формул III § 7. Оказывается, что помимо рефракции катиона, не оказывающей значительного влияния на дисперсию, нужны два слагаемых, относящихся к аниону. Одно из них соответствует не очень сильному поглощению в области 1600 Å,² другое — весьма сильному поглощению в области 1000 Å. Авторы сравнивают эти результаты с дисперсией аргона, для которой получилось слабое поглощение, соответствующее резонансной линии 1029 Å, и сильное у 700 Å. Так как это последнее лежит за границей серий 807 Å, то авторы считают его обусловленным сплошным спектром, соответствующим полной ионизации. Это толкование они переносят и на ион хлора в решетке. Однако, в этом последнем случае полной ионизации соответствует не только работа преодоления притяжения собственного иона хлора (сродство к электрону), но также и притяжения остальной решетки (энергия решетки U_0). Следовательно, частота сильного поглощения, главным образом определяющего собою дисперсию, определяется из уравнения $N_L h\nu = E + U_0$.

Зависимость места поглощения от энергии решетки получилась при этом качественно в довольно удовлетворительном согласии с действительностью. Однако, связь с рефракцией растворов не удалось выяснить. Между тем Унзельд³ нашел другое истолкование для частоты, лежащей в дальней ультрафиолетовой области. По его мнению, ее надо считать за резонансную линию другой „штрихованной“ серии,⁴ в возбуждении которой участвуют два электрона. Подобная серия может лежать и за пределом обычной, нештрихованной серии. Если это так, то обнаруженное Герцфельдом и Вольфом согласие следует считать случайным. В таком случае, для объяснения зависимости рефракции от решетки и от другого иона, снова вступает в свои права объяснение Фаянса, однако количественной теории до сих пор не существует.⁵

§ 12. Теория возможных гетерополярных солей. Гримм

¹ K. F. Herzfeld u. K. L. Wolf. Ann. d. Phys. 76, 71, 567. 1925; 78, 35, 195. 1925; ср. также B. Davis, Phys. Rev. 26, 232. 1925; R. A. Morton u. R. W. Riding, Phil. Mag. (7) 1, 726. 1926.

² Ср. A. H. Pfund, Phys. Rev. 1928.

³ См. выноски 1, стр. 107.

⁴ Ср. Handb. d. Exp.-Phys., 21, ст. 1003.

⁵ См. выноски 2, стр. 108.

и Герцфельд¹ сделали попытку при помощи теории решеток дать ответ на вопрос, почему определенный металл имеет определенную валентность. Они формулировали этот вопрос так. Они исследовали, почему определенные соединения, напр. NaCl, являются более устойчивыми, чем металлы натрия и газ хлор в отдельности, между тем как, обратно, элементы являются более устойчивыми, чем гипотетическое соединение NaCl₂. За меру устойчивости они приняли теплоту образования, так как разность между изменением свободной энергии и изменением полной энергии в этих случаях при нормальных условиях не превышает 15 больших калорий на эквивалент, а они имеют дело лишь с более значительными разностями. Теплоту образования гипотетических соединений они вычисляют при помощи кругового процесса Борна—Габера—Фаянса (II, § 7). При этом они вместо энергии решетки для гипотетического соединения подставляют экспериментально известную энергию решетки „соседнего“ существующего соединения, напр. для гипотетического соединения NeCl пользуются действительно существующим соединением NaCl, для гипотетического соединения NaCl₂ — действительно существующим соединением MgCl₂. При этих расчетах, однако, не принимается в расчет возможная энергия деформации. По этому способу можно, во-первых, объяснить, почему замкнутая оболочка не поддается дальнейшим воздействиям. Дело в том, что соответствующие соединения имели бы весьма большую отрицательную теплоту образования. Во-вторых, понятно, почему не существуют соединения, подобные MgF. Эти последние, хотя и имеют положительную теплоту образования, но оказываются неустойчивыми по сравнению с $\frac{1}{2}(\text{Mg} + \text{MgF}_2)$. Для флуоридов результат содержится в нижеследующей таблице (теплота образования из элементов, выраженная в больших калориях на 1 эквивалент):

NeF	NaF	MgF	AlF
-216	111	30	48
	NaF ₂	MgF ₂	AlF ₂
	-156	211	133
		MgF ₃	AlF ₃
		-111	249
			AlF ₄
			(-700)

¹ H. G. Grimm u. K. F. Herzfeld. ZS. f. Phys. 19, 141. 1923; 22, 126. 1924.

§ 13. Теория возможных решеток. В этом параграфе мы укажем вкратце, что известно относительно четвертой ступени, упомянутой в нашем введении, т. е., что можно сказать на основании гипотез о природе частиц относительно возможных решеток. Минералогами собран большой статистический материал относительно встречающихся в природе решеток.¹ Простейшие соединения кристаллизуются предпочтительно² в решетке типа каменной соли или хлористого цезия. Борн³ в первом приближении предположил, что мы имеем смесь равного числа положительно и отрицательно заряженных твердых шаров, и исследовал, каково будет размещение данного числа частиц в заданном объеме, обладающее минимальной потенциальной энергией. Оказалось, что это действительно решетка каменной соли. Затем Джонс и Ингэм⁴ показали, что при существовании общего закона (96) гранецентрированная кубическая решетка более устойчива, чем простая и объемно-центрированная. Хунд⁵ указал, что и решетка алмаза является менее устойчивой, чем гранецентрированная. Далее, Хунд сравнил различные типы решеток при законе вида $\frac{b^3}{r^n}$. Оказалось, что для $n > 35$ наиболее устойчивым является

тип хлористого цезия, между 35 и 6 — тип хлористого натрия, ниже 6 — тип цинковой обманки.⁶ Для еще меньших показателей, при отсутствии поляризуемости, может произойти превращение в молекулярную решетку. Однако, референту кажется, что заключение от наблюдаемого типа решетки к закону отталкивания потому уже недопустимо, что в очень многих случаях возможна поляризация (III, § 11), так что наблюдаемый тип решетки вовсе не должен быть обязательно самым устойчивым. Переходу в наиболее устойчивый тип при весьма низких температурах может помешать имеющая там место исключительно низкая скорость превращения.

Более надежной кажется предпринятая в весьма широком объеме Гольдшмидтом,⁶ пока преимущественно качественная, обработка зарегистрированного материала в зависимости от не-

¹ Сводка, например, у *H. G. Grimm. Handb. d. Phys.* 24, по Goldschmidt, Groth, Gossner, Niggli и др.

² *M. Born. ZS. f. Phys.* 7, 124. 1921; *O. Emersleben. Diss. Göttingen.* 1923.

³ *J. E. Jones u. A. E. Ingham. Proc. Roy. Soc.* 107, 636. 1925.

⁴ *F. Hund. ZS. f. Phys.* 34, 833. 1925.

⁵ Все эти расчеты связаны с допущением шаровой симметрии отталкивательных сил.

⁶ *V. M. Goldschmidt. Skrifter Kristiania* 3—7. 1925; 1—2. 1926.

которых простых свойств ионов, как-то: структура, величина и заряд.¹ Точно также Гримм и Зоммерфельд² указали на появление типов алмаза и вурцита у некоторых соединений (тетраэдрическая связь). Сюда относится также проведенное Брэггом³ предсказание возможной структуры решеток путем рассмотрения наиболее плотной укладки шаров. Далее, Вейссенберг⁴ систематически исследовал связь между симметрией отдельной молекулы, ее химической формулой и симметрией соответствующей решетки, причем он допускает наличие причинной связи между геометрией решетки и действующими в ней силами. Наконец, Лангмюир⁵ указал на то, что изостерические вещества, т. е. вещества с одинаково расположенными внешними электронными оболочками часто сходны между собою в кристаллографическом отношении.

Большую трудность, чем вышеприведенные соображения, представляют попытки сделать для более сложных решеток численные указания относительно так назыв. параметров. В кристаллах типа известкового шпата одним из параметров является отношение расстояния между атомами O в группе CO_3 к расстоянию металла от этой группы. Брэгг и его сотрудники⁶ сделали попытку вычислить из этого параметра углы между осями. Оказывается, что эти углы весьма чувствительны по отношению к величине CO_3 , так что рентгенографическая точность оказывается недостаточной. Если же, наоборот, принять величину расстояния C—O равную 0,92 Å, то для целого ряда веществ (карбонаты магния, цинка, железа, марганца и кадмия) получается хорошее согласие. Новейшее исследование⁷ дает дальнейший шаг вперед, пользуясь изложенным в § 4 результатами Леннарда-Джонса

¹ H. G. Grimm, l. c.

² H. G. Grimm u. A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. 36, 36. 1926.

³ W. L. Bragg, Phil. Mag. 40, 169. 1920; ZS. f. Phys. 62, 13, 52, 612. 1925.

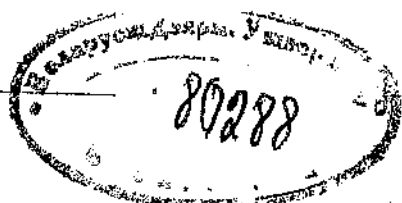
⁴ W. Weissenberg, ZS. f. Phys. 34, 406, 420, 433. 1925; Ber. d. D. Chem. Ges. 59, 1526. 1926.

⁵ J. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. 41, 1543. 1919.

⁶ W. L. Bragg u. S. Chapman, Proc. Roy. Soc. London (A) 106, 369. 1924; S. Chapman, J. Topping a. S. Morrall, Proc. Roy. Soc. London (A) 111, 25. 1926.

⁷ J. Topping a. S. Chapman, Proc. Roy. Soc. A 113, 658. 1924; J. E. Lennard-Jones a. B. M. Dent, там же 637, 690; в самой последней работе расчеты распространяются на тип рутила, на K_2SnCl_6 , K_2PtCl_6 и твердую углекислоту: J. E. Lennard-Jones a. B. M. Dent, Phil. Mag. (7) 3, 1204. 1927.

относительно отталкивательных сил. Удастся хорошо вычислить углы между осями и расстояние металл— NO_3 для MaNO_3 , если принять расстояние N—O равным $0,96 \text{ \AA}$, а также соответственные величины для MgCO_3 и CaCO_3 при C—O равном $1,08 \text{ \AA}$. Затем эти данные обратно используются для вычисления отталкивательных сил Zn^{++} , Fe^{++} , Mn^{++} , Cd^{++} и соответствующих энергий решетки. Однако, гипотеза Леннард-Джонса относительно отталкивательных сил противоречит результатам Борна относительно отрицательных β , упомянутым в § 8. Борн и Больнов¹ исследовали решетки, которые можно приблизительно считать имеющими лишь один независимый параметр, так назыв. координационные решетки, которые имеют место у рутила и анатаза. И в этом случае получилось весьма хорошее согласие. Наконец, Хунд² ввел в рассмотрение поляризуемость ионов, чтобы объяснить появление слоистых и молекулярных решеток. Оказывается, что увеличение поляризуемости способствует большему сближению отдельных групп частиц, какое встречается у молекулярных и слоистых решеток, вследствие весьма быстрого возрастания поляризационной энергии с уменьшением расстояния.³ Для типичной молекулярной решетки, а именно решетки твердого HCl , Борн и Корифельд⁴ попробовали вывести теплоту испарения из дипольных сил.



¹ M. Born u. O. F. Bollnow. Naturwiss. 13, 559. 1925; Götting. Nachr. 18. 1925; O. F. Bollnow. ZS. f. Phys. 33, 741. 1925.

² F. Hund. ZS. f. Phys. 31, 81. 1925; 32, 1. 1925; 34, 833. 1925.

³ V. M. Goldschmidt, Vid. Akad. Skr. Oslo, I, M. N. Kl., 1—2. 1926.

⁴ M. Born u. H. Kornfeld. Phys. ZS. 24, 121. 1921; ср. также расчет J. Topping. Proc. Roy. Soc. A 114, 67. 1927 относительно плоскостной системы диполей.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава I. Введение	Стр.
§ 1. Общие замечания об атомистических теориях	5
§ 2. Исторический обзор	6
Глава II. Статика кристаллов	
§ 1. Статика простой кубической решетки	9
§ 2. Учет более отдаленных частиц	12
§ 3. Статика бинарной соли	17
§ 4. Нецентрированная бинарная кубическая соль	19
§ 5. Общий случай кристалла	24
§ 6. Дополнения к предыдущему:	
а) Выражение потенциала в виде квадратичной функции смещений	25
б) Равенства Коши	28
§ 7. Энергия решетки и ее экспериментальное определение	29
§ 8. Поверхностное натяжение	35
Глава III. Колебания в решетке	
§ 1. Значение колебаний в теории решетки	37
§ 2. Колебания в одномерной системе, состоящей из однородных частиц	40
§ 3. Цепь из атомов двух родов	43
§ 4. Возбуждение колебаний. Активные и неактивные колебания	47
§ 5. Трехмерная система. Распределение собственных колебаний в конечном кристалле	49
§ 6. Более сложные кристаллы	55
§ 7. Дисперсия	59
§ 8. Кристаллооптика:	
а) Двойное лучепреломление	65
б) Оптическая активность	67
§ 9. Теплоемкость	68
§ 10. Упругость паров кристаллов и тому подобные термодинамические величины	69
§ 11. Полиморфные превращения и процесс плавления:	
а) Полиморфные превращения	71
б) Процесс плавления	72
§ 12. Зависимость других величин от температуры	73
§ 13. Ангармонический вибратор	76
§ 14. Применение к кристаллу	79
Глава IV. Гипотезы относительно сил	
§ 1. Общее выражение степенного закона. Теория Ми и Грюнгейзена	85

	Стр.
2. Гетерополярные соли. Электростатическая теория решетки	90
3. Вычисление энергии решетки. Потенциал Маделунга . . .	90
4. Вывод отталкивательных сил из сжимаемости	92
5. Энергия решетки	95
6. Образование смешанных кристаллов	97*
7. Теплота испарения	98
8. Вычисление упругих постоянных	99
9. Поверхностное натяжение. Прочность на разрыв и на срезывание	102
10. Природа отталкивательных сил	105
11. Молярная рефракция кристаллов	107
12. Теория возможных гетерополярных солей	109
13. Теория возможных решеток	111

Отв. редактор *Е. В. Пулькина.* Техн. редактор *Е. А. Максимова.*
Корректор *Д. В. Бреговский.*

Изд. № 109. Тираж 4000. Сдано в набор 11/X 1935 г. Подписано в печ.
8/II 1936 г. Формат бумаги 82×110 . Уч.-авт. л. 6,99. Бум. лист. $1^{23}/_{16}$.
Печати. знак. в бумажн. л. 146000. Заказ № 1617. Ленгорлит № 389.
Выход в свет февраль 1936 г.

3-я тип. ОНТИ им. Бухарина. Ленинград, ул. Моисеенко, 10.