

А. ГЛАУБЕРМАН

кандидат физико-математических наук

К ТЕОРИИ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

Кристаллы чистых металлов характеризуются тремя возможными типами структуры: кубическим гранецентрированным, кубическим объемноцентрированным и гексагональным плотноупакованным. Как известно, силы сцепления в металлах обуславливаются кулоновским притяжением положительных ионов, находящихся в узлах кристаллической решетки, и коллективизированных электронов, снующих между ними. Эти силы притяжения несколько ослабляются силами отталкивания, действующими между одноименными зарядами, но значительно превышают последние, так как средние расстояния между разноименными зарядами гораздо меньше, чем между одноименными. Из этих представлений следует, что кулоновское взаимодействие двух полурешеток бесконечного металлического кристалла, разделенных плоскостью, делящей кристалл на две электрически нейтральных части, должно сводиться к притяжению. Таким образом, знак энергии кулоновского взаимодействия образующихся полурешеток для реальных металлических структур должен быть отрицательным. С этой точки зрения энергия кулоновского взаимодействия полурешеток бесконечного кристалла может служить некоторой характеристикой устойчивости структуры. Электростатическая и статистическая теории характерных металлических структур [1] приводит, как и следует ожидать, к отрицательным значениям энергии взаимодействия двух половин бесконечного кристалла.

Будем представлять металл предполагаемой простой кубической структуры, состоящим из ионной пространственной решетки, погруженной в „жидкость“, состоящую из коллективизированных электронов, согласно модели Френкеля. Рассматривая бесконечный металл, распределение электронной жидкости можно считать равномерным, характеризующимся постоянной плотностью заряда ρ^- . В качестве элементарной ячейки кристалла простой кубической структуры выберем куб, равномерно заполненный электронной жидкостью, в центре которого находится положительный ион. Пусть плоскость, делящая бесконечный кристалл на две электрически нейтральных части, будет координатной плоскостью $z=0$. Для вычисления электростатической энергии взаимодействия двух частей кристалла, разделенных плоскостью $z=0$, нужно вычислить электрический потенциал, создаваемый полурешеткой кристалла во внешней по отношению к ней области (рис. 1).

Для нахождения этого потенциала φ_a мы рассмотрим решение уравнения Лапласа для внешней области

$$\Delta^2 \varphi_a = 0 \quad (1)$$

и Пуассона

$$\Delta^2 \varphi_i = -4\pi\rho \quad (2)$$

для внутренней области полурешетки, где φ_i потенциал, а ρ плотность электрического заряда в этой области.

Если ось z направить наружу по отношению к области, занятой рассматриваемой полурешеткой, то граничные условия на бесконечности будут иметь вид:

$$\varphi_a = 0 \quad \text{при } z = +\infty \quad \text{и}$$

φ_i представляется тройкопериодической функцией с периодом, равным постоянной решетки при $z = -\infty$. Кроме того, на поверхности $z = 0$ должны выполняться условия непрерывности потенциала и его первой производной по z , т. е.

$$\varphi_a = \varphi_i, \quad \frac{\partial \varphi_a}{\partial z} = \frac{\partial \varphi_i}{\partial z} \quad \text{при } z = 0 \quad (3)$$

Величина ρ может быть представлена в виде суммы

$$\rho = \rho^+ + \rho^-,$$

где $\rho^- = \text{const.}$ и $\rho^+ = e\delta(r - r_k)$, где r_k определяет равновесное положение иона в узле решетки.

Представим плотность заряда ρ в виде тройного ряда Фурье:

$$\rho = \sum'_{\alpha, \beta, \gamma} \rho_{\alpha, \beta, \gamma} \cos \alpha x \cos \beta y \cos \gamma(z + d), \quad (4)$$

где $\alpha = \frac{\pi l}{d}$, $\beta = \frac{\pi m}{d}$, $\gamma = \frac{\pi n}{d}$ причем l, m, n целые неотрицательные числа, а d половина постоянной решетки a и штрих у знака суммы означает отсутствие постоянного члена. Будем искать решения в виде рядов

$$\varphi_a = \sum'_{\alpha, \beta} f(z) \cos \alpha x \cos \beta y, \quad (5)$$

$$\varphi_i = \sum'_{\alpha, \beta} g(z) \cos \alpha x \cos \beta y.$$

Условия (3) позволяют определить коэффициенты, входящие в функции $f(z)$ и $g(z)$ соответственно, в виде

$$C_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma} (-1)^n \frac{2\pi\rho_{\alpha\beta\gamma}}{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}, \quad (6)$$

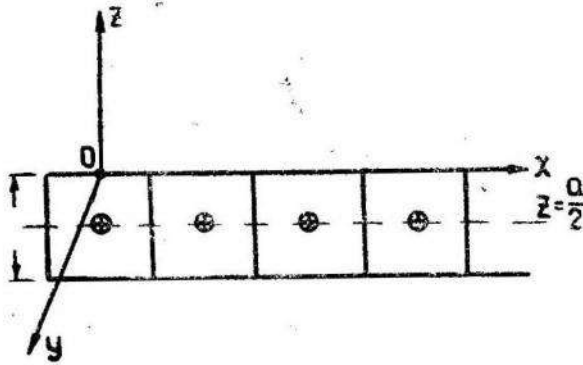


Рис. 1.

$$M_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma} (-1)^{n+1} \frac{2\pi\rho\alpha\beta\gamma}{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}.$$

Интересующее нас решение φ_a выразится при этом формулой

$$\varphi_a = \sum'_{\alpha, \beta, \gamma} (-1)^n \frac{2\pi\rho\alpha\beta\gamma}{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2} e^{-\pi\sqrt{\alpha^2 + \beta^2} z} \cos \alpha x \cos \beta y \quad (z > 0) \quad (7)$$

Для вычисления энергии кулоновского взаимодействия двух полурешеток бесконечного кристалла, представим вторую полурешетку состоящей из отдельных столбиков, основанием которых служат квадраты, лежащие в плоскости $z=0$ с площадью, равной $4d^2$. Энергия взаимодействия полурешетки с одним из этих столбиков второй половины решетки u_{12} будет равна

$$u_{12} = e \sum_{k=1} \varphi_a(z_k), \quad (8)$$

где e представляет собой заряд иона, а $z_k = (2k-1)d$ — координаты ионов, находящихся в рассматриваемом столбике (см. рис. 1).

Подставляя в (8) выражение для потенциала φ_a , (7), получим для энергии взаимодействия на единицу площади поверхности раздела

$$u = \frac{e^2}{2d^3} \sum_{l, m} \frac{e^{-\pi\sqrt{l^2 + m^2}}}{\sqrt{l^2 + m^2} (l^{\pi\sqrt{l^2 + m^2}} - l^{-\pi\sqrt{l^2 + m^2}}) (1 - l^{-2\pi\sqrt{l^2 + m^2}})}, \quad (9)$$

где l и m одновременно в нуль не обращаются. Из формулы (9) видно, что вычисленная электростатическая энергия взаимодействия двух полурешеток металла простой кубической структуры, рассчитанная на единицу площади (поверхности $z=0$) всегда положительна.

$$u > 0. \quad (10)$$

Полученный результат может служить целям объяснения того факта что металлы не кристаллизуются в виде кристаллов с простой решеткой

В соотношениях (9) и (10) величина u представляет собой только кулоновскую часть энергии взаимодействия двух полурешеток бесконечного металла, так как выше приведенный расчет не учитывает обменной и кинетической энергии электронов. Полученный результат тем не менее (при сравнении с аналогичными расчетами для других структур) свидетельствует во всяком случае о том, что простая кубическая структура является наименее устойчивой, т. к. кулоновская часть энергии взаимодействия для всех, реально осуществляющихся металлических структур, является отрицательной. Соотношение (10) говорит о том, что кулоновское взаимодействие двух частей металла простой кубической структуры заключается в отталкивании этих частей друг от друга. Уточнение теории путем рассмотрения ионов металла как пространственно протяженных частиц, а не как точечных зарядов, как предполагается в нашем расчете, не нарушает неравенства (10), а вносит лишь поправку к абсолютной величине u .

Отметим в заключение, что существование простых структур в интерметаллических сплавах типа АВ (например, $CuAu$), согласуется

с изложенной электростатической теорией. В интерметаллических сплавах возможность существования простой кубической структуры объясняется, вероятно, тем, что неравномерность распределения электронной жидкости в них создает условия, отличные от условий в решетке чистого металла. При неодинаковости компонент сплава, плотность электронной жидкости вблизи атомов одного сорта должна быть больше чем вблизи атомов другого сорта, таким образом, атомы разного сорта ведут себя так, как если бы одни из них имели избыточный отрицательный, а другие положительный заряд, т. е. так, как если бы одни из них вместе с окружающей их электронной жидкостью представляли собой отрицательные, а другие положительные ионы [2].

Вследствие этого для сплавов можно было бы при вычислении энергии взаимодействия двух полурешеток применить схему расчета, подобную применявшейся для гетерополярных кристаллов [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Глауберман — ЖФХ, 23, № 2, 115, 1949.
 2. Ю. Булашевич — Дисс. Ленинград, 1939.
 3. А. Глауберман — ЖФХ, 23, № 2, 124, 1949.
-