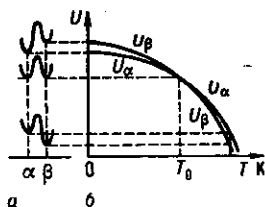


тетрагональную объёмноцентрир. кристаллич. решётку, — пластичный металл, а серое олово (низкотемпературная модификация) с алмазоподобной тетрагональной решёткой — хрупкий полупроводник. Некоторые вещества, напр. сера, кремнезём, вода, имеют больше чем две полиморфные модификации. П. наблюдается и у жидких кристаллов.

Области устойчивости полиморфных модификаций и точки перехода между ними определяются фазовыми диаграммами равновесия, расчёт к-рых основан на вычислении термодинамич. характеристик, а также спектра колебаний кристаллической решётки для разл. модификаций.

Структура кристаллич. решётки при $T = 0$ К определяется минимумом внутр. энергии \mathcal{E} системы частиц. При $T > 0$ К структура определяется минимумом свободной энергии U , куда, кроме \mathcal{E} , входит энтропийный член TS , связанный с тепловыми колебаниями атомов: $U = \mathcal{E} - TS$, где S — энтропия. Для устойчивой низкотемпературной α -фазы зависимость $U(T)$ имеет вид, показанный на рис. Любой др. способ упаковки тех же атомов в кристалле (β -фаза) имеет при $T = 0$ К $U_\beta < U_\alpha$. Это означает, что β -фаза неустойчи-

Изменение свободной энергии U кристалла при изменении взаимного расположения атомов. Минимумы U соответствуют двум кристаллическим модификациям α и β (а); зависимость U от температуры (б).



ва при низких темп-рах. Однако из-за иного характера тепловых колебаний атомов кривая $U_\beta(T)$ идёт более полого, в точке T_0 она пересекается с кривой U_α и далее идёт ниже. Это означает, что при $T < T_0$ устойчива α -фаза, при $T > T_0$ устойчива β -фаза, и точка T_0 является точкой равновесия фаз.

Фазовый переход 1-го рода менее стабильной модификации в более стабильную связан с преодолением энергетич. барьера, к-рый существенно меньше, если превращение происходит постепенно, путём зарождения и последоват. роста в ней областей новой фазы. Барьер преодолевается за счёт тепловых флуктуаций; поэтому, если вероятность флуктуации мала, менее устойчивая фаза может длит. время существовать в метастабильном состоянии. Напр., алмаз, области стабильности к-рого соответствуют $T > 1500$ К и давление $p = 10^8$ Па, тем не менее может существовать неограниченно долго при атм. давлении и комнатной темп-ре, не превращаясь в стабильный при этих условиях графит. В др. веществах, напр. в сегнетоэлектриках и сегнетоэластиках, наоборот, разл. модификации легко и обратимо переходят друг в друга при изменении темп-ры, давления и др., претерпевая при этом структурные фазовые переходы. В окрестности точек таких переходов физ. свойства веществ обычно экстремальны.

Частный случай П. — политипизм, к-рый наблюдается в нек-рых кристаллах со слоистой структурой (глинистые минералы кремния, карбид кремния и др.). Политипные модификации построены из одинаковых слоёв или слоистых «пакетов» атомов и различаются способом и периодичностью наложения таких пакетов.

Полиморфные превращения могут сопровождаться изменением характера хим. связи и свойств. Напр., при высоких давлениях в нек-рых полупроводниках (Ge, Si) перекрытие и перестройка внеш. электронных оболочек атомов приводит к металлч. модификации. При давлении $2 \cdot 10^{11}$ Па возможно возникновение металлч. водорода, при $5 \cdot 10^{10}$ Па — металлч. Ar, Хе.

Лит.: Верма А., Кришна П., Полиморфизм и политипизм в кристаллах, пер. с англ., М., 1969; Кристьян Дж., Теория превращений в металлах и сплавах, пер. с англ., ч. 1, М., 1978; Уманский Я. С., Скаков Ю. А., Физика металлов, М., 1978. А. Л. Ройтбурд.

ПОЛИНОМИАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ (от греч. poly — многочисленный и лат. nomia — имя) (мультиномиальное распределение) — совместное распределение k случайных величин ξ_i , принимающих целые неотрицательные значения r_i , $i = 1, \dots, k$, $\sum_{i=1}^k r_i = N$:

$$P(\xi_1=r_1, \dots, \xi_k=r_k) = \frac{N!}{r_1! \dots r_k!} p_1^{r_1} \dots p_k^{r_k},$$

где $N \geq k$, $p_i \geq 0$, $\sum_{i=1}^k p_i = 1$. Ср. значения $M(\xi_i) = N p_i$, дисперсии

$$D(\xi_i) = N p_i (1 - p_i), \quad (1)$$

смешанные вторые моменты

$$D(\xi_i, \xi_j) = -N p_i p_j, \quad i \neq j, \quad (2)$$

производящая ф-ция

$$G(z_1, \dots, z_k) = (p_1 + p_2 z_2 + \dots + p_k z_k)^N.$$

П. р. является обобщением биномиального распределения на случай более двух возможных исходов эксперимента. Оно определяет вероятность при N независимых испытаниях получить r_i результатов типа i , если p_i — вероятность i -го исхода в одном испытании.

Характерным примером П. р. является распределение чисел событий в k ячейках гистограммы. Т. к. полное число событий N в гистограмме фиксировано и $\sum_{i=1}^k r_i = N$, то ранг матрицы вторых моментов

$D(\xi_i, \xi_j)$ равен $k - 1$. Когда гистограмма содержит много ячеек и $p_i \ll 1$, часто пользуются приближёнными выражениями для (1) и (2):

$$D(\xi_i) \approx N p_i, \quad D(\xi_i, \xi_j) \approx 0, \quad i \neq j.$$

Лит.: Крамер Г., Математические методы статистики, пер. с англ., 2 изд., М., 1975; Статистические методы в экспериментальной физике, пер. с англ., М., 1976. В. П. Жигунов.

ПОЛИТРОПА (от греч. poly — многочисленный и tropos — поворот, направление) — линия на термодинамич. диаграмме состояний, изображающая обратимый политропный процесс.

ПОЛИТРОПНЫЙ ПРОЦЕСС (политропический процесс) — обратимый термодинамич. процесс при пост. теплоёмкости системы. Линия, изображающая П. п. на термодинамич. диаграмме, наз. политропой. При П. п. кол-во подводимого тепла δQ пропорционально вызываемому тем самым повышению темп-ры dT , следовательно, $\delta Q = C dT$, где C — теплоёмкость при П. п. Для идеального газа внутр. энергия U пропорциональна темп-ре $U = C_V T$, так что, согласно первому началу термодинамики, $C = C_V + P(\partial V / \partial T)_C$, где P — давление, V — объём, C_V — теплоёмкость при пост. объёме. Интегрируя полученное ур-ние с учётом ур-ния состояния, находим ур-ние для политропы идеального газа: $P V^m = \text{const}$ или $T V^{m-1} = \text{const}$, где $m = (C_P - C_V) / (C_V - C)$, C_P — теплоёмкость при пост. давлении. Изменение энтропии при П. п. равно $S_2 - S_1 = C \ln(T_2 / T_1)$, т. к. $C = T(\partial S / \partial T)_C$.

Частные случаи П. п.: адиабатический процесс, $C = 0$, $m = \gamma > 1$, где $\gamma = C_P / C_V$ — коэф. Пуассона; изотермический процесс, $m = 1$, $C = \infty$; изохорный процесс, $m = \infty$, $C = C_V$; изобарный процесс, $m = 0$, $C = C_P$.

Для неидеальных газов показатель m можно приближённо считать постоянным лишь в нек-ром интервале термодинамич. параметров, поэтому П. п. в техн. термодинамике лишь приближённо представляет реальные термодинамич. процессы.

Лит.: Жуковский В. С., Термодинамика, М., 1983; Новиков И. И., Термодинамика, М., 1984.

Д. Н. Зубарев.