

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. Я. САМОЙЛОВ

О ПРАВИЛЬНОСТИ, НАБЛЮДАЕМОЙ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ
МЕТАЛЛОВ Li, Na, K и Zn, Cd, Hg

(Представлено академиком И. И. Черняевым 25 IV 1947)

Все до сих пор полученные кривые радиального распределения атомов жидкостей* обладают достаточно резко выраженным первым максимумом. Этот максимум определяет некоторую область ближней координации в жидкости**. В распределении атомов твердого тела первому максимуму обычно соответствует не одна, а несколько (в рассматриваемых случаях две) координационных сфер. Графически это соответствие изображено на рис. 1, на котором координационные сферы в твердом теле представлены в виде вертикальных отрезков.

Площадь под первым максимумом определяет среднее число атомов жидкости, находящихся по отношению к любому атому в области ближней координации. Это число может быть названо координационным числом атома в жидкости. Точно измерить площадь под первым максимумом невозможно, так как он обычно не разрешен со стороны больших r . Однако различные, более или менее обоснованные способы определения этой площади приводят к близким результатам.

Представляет интерес рассмотреть, как изменяется число атомов в области ближней координации при плавлении тела. Для этого, очевидно, надо сравнить площадь под первым максимумом для тем-

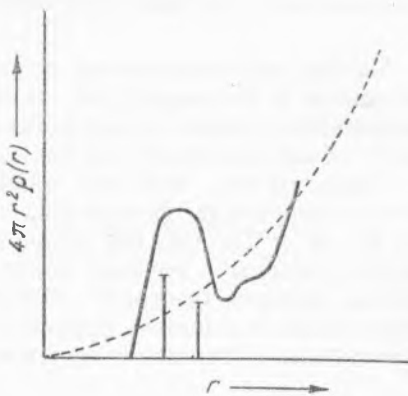


Рис. 1

* Как известно, так называются кривые $4\pi r^2 \rho(r)$, где r — расстояние от выбранного атома жидкости, а $4\pi r^2 \rho(r) dr$ — среднее число атомов, находящихся от выбранного атома на расстояниях в интервале от r до $r+dr$. Для одноатомных жидкостей такие кривые вычисляются из экспериментальных кривых рассеяния рентгеновских лучей.

** Так можно назвать сферическую область, в которой заключены атомы, находящиеся от выбранного атома на расстояниях, не выходящих за пределы первого максимума кривых радиального распределения.

температур вблизи плавления с суммой чисел атомов в соответствующих этому максимуму координационных сферах твердого тела. Оказывается, что во всех случаях, когда упаковка атомов в твердом теле обладает достаточной плотностью (что большей частью выполняется), при плавлении происходит уменьшение числа атомов в области ближней координации.

В рядах Li, Na, K и Zn, Cd, Hg, для которых вычислены кривые распределения, обнаруживается следующая правильность. Происходящее при плавлении уменьшение числа атомов в области ближней координации растет от Li к K и от Zn к Hg. Вместе с тем от Li к K и от Zn к Hg происходит уменьшение сдвига первого максимума кривых распределения относительно первой координационной сферы в твердом теле*. Относящиеся сюда величины ⁽¹⁾ собраны в приводимой табл. 1. В первой строке приведены числа атомов в двух первых координационных сферах твердого тела, соответствующих первому максимуму кривых распределения; во второй строке — площади под первым максимумом; в третьей — величины сдвига (в Å) первого максимума относительно первой координационной сферы в твердом теле.

Таблица 1

Li	Na	K	Zn	Cd	Hg
14	14	14	12	12	12
9,8	9,3	8,0	10,8	8,3	6,0
0,20	0,11	0,02	0,23	0,09	0,00

Часть использованных в табл. 1 кривых распределения (Zn, Cd) относится к температурам, заметно более высоким, чем температура плавления. Однако легко установить, что введение поправок не нарушает обнаруживаемую правильность.

Оказывается, что эта правильность может быть весьма просто интерпретирована физически, если рассмотреть, как быстро в рядах Li, Na, K и Zn, Cd, Hg спадает с расстоянием энергия взаимодействия между атомами. Точный закон взаимодействия не известен, однако можно оценить быстроту падения энергии взаимодействия с расстоянием, если формально приписать потенциалу взаимодействия Φ обычно принимаемое степенное выражение

$$\Phi = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n},$$

где r — расстояние, a , b , m и n — вообще говоря, эмпирические константы. Используя это выражение, можно вычислить уравнение состояния для твердых тел, после чего из опытных значений сжимаемости или коэффициента теплового расширения найти m и n . Убывание взаимодействия с расстоянием определяется главным образом величиной m .

Значения m и n для большого числа элементов в твердом состоянии были таким способом определены Фюртом ⁽²⁾. Из его работы следует, что в рядах периодической системы m возрастает сверху

* Первый максимум обычно расположен между первой и второй координационными сферами.

вниз (во всяком случае видна тенденция к возрастанию). В частности, m возрастает от Li к K и от Zn к Hg.

Это обстоятельство и объясняет отмеченную правильность. Действительно, при малых m (Li, Zn) взаимодействие между атомами спадает с расстоянием сравнительно медленно. В суммарной потенциальной энергии жидкости еще существенна вторая координационная сфера, и равновесное состояние будет таким, что число атомов в первых двух координационных сферах по возможности велико ⁽³⁾, т. е. велика площадь под первым максимумом кривой распределения. Наоборот, в случае больших m (K, Hg) вторая сфера при плавлении легко размывается, и площадь под первым максимумом меньше.

Уменьшение сдвига первого максимума может быть интерпретировано следующим образом. При малых m в области ближней координации сравнительно много атомов на расстояниях, близких к радиусу второй координационной сферы. Кроме того, атомы из первой сферы могут легко перемещаться на большие расстояния, так как их потенциальная энергия возрастает с расстоянием сравнительно медленно. В этом случае первый максимум, положение которого определяется средним расстоянием атомов из области ближней координации до выбранного атома, может быть значительно смещен относительно первой координационной сферы в твердом теле. При больших m вблизи второй координационной сферы после плавления остается мало атомов. Кроме того, потенциальная энергия быстро возрастает с расстоянием и атомы из первой координационной сферы смещаются на большие расстояния сравнительно труднее. Поэтому сдвиг первого максимума относительно первой координационной сферы в этом случае незначителен (случай K и Hg).

Таким образом, отмеченная правильность интерпретируется достаточно ясно. От Li к K и от Zn к Hg вторая сфера размывается все сильнее. Вместе с тем, повидимому, происходит как бы относительное укрепление первой сферы.

Поступило
25 IV 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. H. Trimble and N. S. Gingrich, Phys. Rev., **53**, 278 (1938); C. D. Thomas and N. S. Gingrich, J. Chem. Phys., **6**, 411 (1938); C. Hamerfeld, ibid., **9**, 450 (1941); S. A. Campbell and S. H. Hildebrand, ibid., **11**, 330 (1943).
² R. Fürth, Proc. Roy. Soc., A, **183**, 87 (1944). ³ S. D. Bernal, Trans. Farad. Soc., **33**, 27 (1937).