

А. И. ДАНИЛОВА, В. И. ДАНИЛОВ и Е. З. СПЕКТОР

О СТРУКТУРЕ ЖИДКИХ ОЛОВА, ВИСМУТА И СВИНЦА

(Представлено академиком И. П. Бардиным 28 IX 1951)

В работе (1) было проведено исследование рассеяния рентгеновских лучей в трех жидких металлах, значительно отличающихся друг от друга по молекулярной упаковке в твердом состоянии. Были получены кривые интенсивности для свинца, обладающего в твердом состоянии кубической гранцентрированной решеткой с координационным числом 12, висмута и олова, кристаллическая структура которых характеризуется рыхлой упаковкой атомов и при этом существенно различной.

Кривые интенсивности для всех этих металлов оказались различными. Сопоставление их с теоретическими, построенными для различных решеток, позволило сделать заключение, что для каждого металла имеет место определенное сходство в характере упаковки атомов в твердом и жидком состояниях; при этом для свинца это сходство выражено более четко, чем для висмута и олова.

В более поздних работах, посвященных исследованию строения жидких металлов, для значительного количества металлов были получены кривые атомного распределения (2-4), причем для ряда металлов устанавливалась родственность упаковок в твердом и жидком состояниях. Для некоторых же жидких металлов найдено атомное распределение, существенно отличное от распределения в кристаллах. В этих случаях следует считать, что при плавлении имеет место коренное изменение характера ближнего порядка с изменением координационного числа.

Изменение характера упаковки и координационного числа, согласно этим данным, имеет место и в случае некоторых металлов, обладающих в твердом состоянии решеткой с плотной упаковкой. В частности, в (4) получена функция распределения и для жидкого свинца, согласно которой координационное число при плавлении свинца уменьшается с 12 до 8. Последнее находится в противоречии с приведенными выше выводами о структуре жидкого свинца, сделанными на основании результатов сопоставления экспериментальной кривой интенсивности с расчетными для размытых решеток. В связи с этим нами снова было проведено рентгенографическое исследование жидких свинца, висмута и олова; при этом были получены кривые атомного распределения.

При получении снимков с жидких металлов, особенно тяжелых, которые можно было бы использовать для расчета кривых распределения, особое внимание приходится уделять внесению поправок на поглощение и монохроматизацию излучения. В настоящей работе снимки производились в вакуумной камере со свободной поверхности расплавленного металла или с поверхности металла, прижатого к плоско натянутому листочку слюды с толщиной $\sim 0,005$ мм. В камере имелось приспособление, позволявшее устанавливать, не нарушая вакуума, поверхность металла всегда на строго определенную высоту таким образом, чтобы

пучок рентгеновских лучей попадал всегда в центральный участок поверхности металла. Для уточнения углового распределения интенсивности камера градуировалась по снимкам с поверхности образцов твердого металла.

Монохроматические кривые интенсивности получались при помощи метода дифференциальных фильтров в медном и серебряном излучении.

В связи с тем, что серебряное излучение возбуждает собственное излучение висмута и свинца, снимки в серебряном излучении были использованы только для проверки хода кривой интенсивности в области больших $\sin \theta / \lambda = s$. Оказалось, что для всех исследованных здесь металлов после $s = 0,6$ интерференционные эффекты практически отсутствуют. Во всяком случае, фотографической методикой они не обнаруживаются.

Приводим на рис. 1, 2 и 3 кривые распределения для олова, висмута и свинца.

Кривая распределения для олова, полученная нами по положению максимумов и площади под первым максимумом, хорошо согласуется с кривыми распределения для олова, найденными в работах (2, 4). Для висмута кривая распределения получилась близкой к найденной в работе (4). Что же касается свинца, то в настоящей работе получена кривая распределения, существенно отличающаяся от той, которая найдена в (4) и которая дала повод говорить о коренном изменении характера упаковки при плавлении свинца.

Рассмотрим ближе кривые распределения. Под всеми кривыми нанесены вертикальные пунктирные отрезки, представляющие распределение атомов по координационным сферам в твердом металле.

Первый максимум кривой распределения жидкого олова охватывает область R от 2,5 до 4,5 Å, в которую попадает 10 ближайших соседей атома кристаллической решетки; площадь под первым максимумом кривой рис. 1 также равна примерно 10 единицам (атомам). Второй отчетливый максимум на кривой распределения олова отвечает R , равному 6,4 Å. В твердом состоянии ему соответствует концентрация атомов, представленная группой вертикальных отрезков, расположенных в области R от 6 до 7 Å.

Рассматривая функцию атомного распределения для висмута (рис. 2), прежде всего необходимо отметить, что положение первого максимума здесь хорошо отвечает двум ближайшим координационным сферам в кристалле висмута. Площадь под первым максимумом равна 7—7,5 единицам, в то время как первая и вторая координационные сферы в кристалле содержат 6 атомов. Положение второго максимума следует поставить в связь с положением третьего и четвертого пунктирных отрезков, а третьего — с положением следующих отрезков, представ-

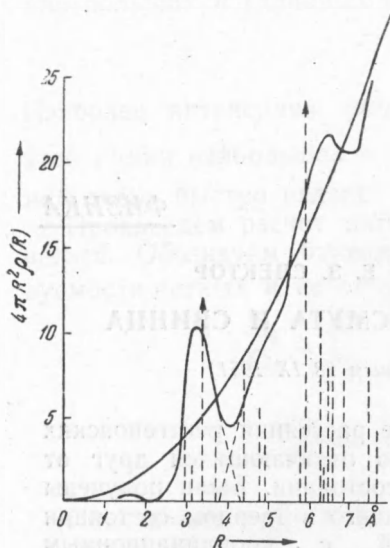


Рис. 1. Функция атомного распределения жидкого олова

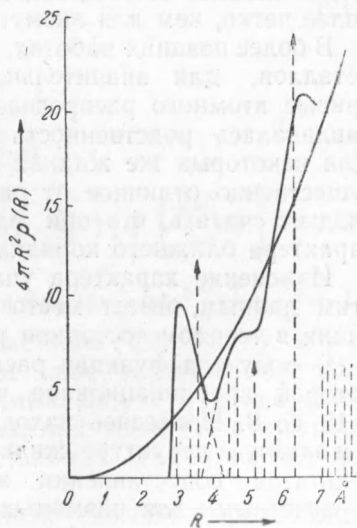


Рис. 2. Функция атомного распределения жидкого висмута

ляющих ряд координационных сфер в кристалле висмута начиная с $R=6,3$ Å и до 8 Å.

На рис. 2 тремя вертикальными отрезками, снабженными стрелками, представлено распределение, которое имело бы место в висмуте, если бы атомы его находились в узлах плотно упакованного кубического кристалла, обладающего той же плотностью, что и жидкий висмут. Положение второго и третьего максимумов на кривой распределения жидкого висмута несколько сдвинуто относительно соответствующих им концентраций атомов в кристаллах твердого висмута в сторону отрезков, представляющих распределение в плотно упакованном висмуте.

Это обстоятельство, вместе с тем, что площадь под первым максимумом оказывается несколько большей по сравнению с числом ближайших соседей в кристаллах твердого висмута, позволяет говорить о том, что на кривой распределения висмута заметно проявляются отступления в упаковке атомов жидкого висмута от упаковки, имеющей место в твердом висмуте. При этом существенно, что отступления эти имеют определенную направленность в сторону плотной упаковки.

На рис. 3 положение первых трех максимумов на кривой распределения хорошо соответствует радиусу первых трех координационных сфер в кристалле свинца (если не считать небольшого сдвига первого максимума в сторону больших R). Легко видеть, что кривая рис. 3 представляет распределение в жидком свинце, по характеру весьма близкое к тому, какое имеет место в кристаллах свинца. Небольшой сдвиг первого максимума в сторону больших R относительно соответствующей ему вертикальной линии можно было бы поставить в связь с увеличением объема свинца при плавлении при сохранении характера координации атомов, однако вряд ли точность определения положения максимумов позволяет вести обсуждение этого вопроса.

Оценка площади под первым максимумом кривой рис. 3 дает для координационного числа в жидком свинце примерно 11 единиц, что, сообразуясь с погрешностями такого рода определений, следует считать совпадающим с координационным числом в твердом свинце 12. Заметим, что в работе (5) при изучении рассеяния нейтронов в жидком свинце координационное число для жидкого свинца также было найдено равным 12.

Таким образом, повидимому, для свинца сходство атомных упаковок в твердом и жидком состоянии выражено еще более отчетливо, чем для висмута и олова.

На основании приведенных выше результатов, полученных при исследовании только трех жидких металлов, нельзя, конечно, сделать общего заключения о том, что при плавлении металлов всегда сохраняется характер ближнего порядка в размещении атомов. Однако то обстоятельство, что тенденция к сохранению координации атомов при плавлении должна быть наиболее резко выражена в случае металлов, обладающих в твердом состоянии (при высоких температурах) наиболее плотной упаковкой, представляется не вызывающим возражений.

Заслуживает внимание то, что в олове и висмуте, которые в твердом состоянии обладают кристаллической структурой, сильно отклоняющейся

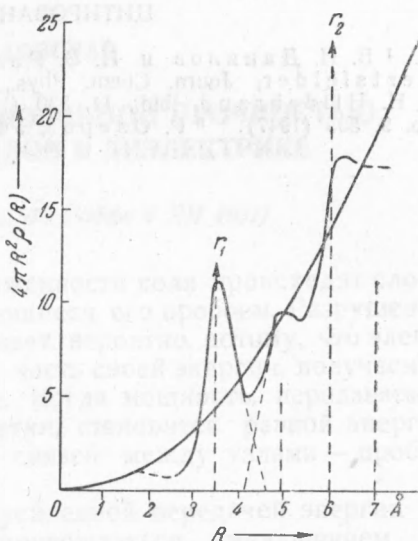


Рис. 3. Функция атомного распределения жидкого свинца

от плотно упакованной, координация атомов после плавления в значительной мере сохраняет свой характер, о чем говорят и координационные числа и общий вид кривых распределения.

Повидимому, при рассмотрении факторов, определяющих ту или иную атомную упаковку, атомам этих металлов нельзя приписывать сферическую симметрию и в жидком состоянии.

Институт металлофизики
Центрального научно-исследовательского
института черной металлургии

Поступило
12 IX 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. И. Данилов и И. В. Радченко, ЖЭТФ, 7, 1153 (1937). ² C. Garmertsfelder, Journ. Chem. Phys., 9, 450 (1941). ³ S. A. Campbell and S. H. Hildebrand, *ibid.*, 11, 330 (1943). ⁴ H. Hendus, Zs. f. Naturforsch., 2a, No. 9, 505 (1947). ⁵ Р. Озеров, УФН, 42, 161 (1950).