

О. Я. САМОИЛОВ

## ИЗМЕНЕНИЕ КООРДИНАЦИОННОГО ЧИСЛА ПРИ ПЛАВЛЕНИИ МЕТАЛЛОВ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 17 I 1952)

При изучении структуры одноатомных жидкостей обнаруживается большее значение координационного числа, т. е. среднего числа атомов, оказывающихся по отношению к произвольно выбранному атому жидкости в области ближней координации (1). Особая роль координационного числа для характеристики жидкостей связана с тем, что оно зависит от трансляционного движения атомов\*: обуславливая существование в жидкости локальных разрежений, трансляционное движение приводит к уменьшению координационного числа. Так, было показано, что в общем случае координационное число уменьшается при плавлении тела и в жидкости с ростом температуры (1, 2).

На основании данных Глокера и Хендуса (3), рентгенографически изучавших распределение атомов в жидком In, Tl и Pb, а также литературных данных по плотностям расплавленных металлов (плотность In взята по данным Виллиамса и Миллера (4)), для этих металлов были вычислены кривые радиального распределения атомов и по способу симметричного продолжения кривой справа от максимума определено координационное число\*\*. В расплавленном In оно оказалось равным 8,0 (165°), в расплавленном Tl — 5,8 (375°). По данным Гамертсфельдера, координационное число в жидком In при 160° равно 8,5 (5). Следует также отметить близость координационных чисел Tl и Hg. Последнее мало зависит от температуры (5). Координационное число для Pb, по данным Глокера и Хендуса, равно 7,8.

В табл. 1 сопоставлены координационные числа  $n_2$  в расплавленных Li, Na, K, Zn, Cd, Hg, Al, In, Tl (1, 5) с числом атомов в координационных сферах твердого тела  $n_1$ , соответствующих первому максимуму кривых радиального распределения. В последней строке табл. 1 приведены разности  $\Delta T$  между температурами, для которых получены кривые радиального распределения, и температурами плавления металлов.  $\Delta T$  особенно велика для Tl. В случае Li, Na, K, Hg и In кривые распределения относятся к температурам, близким к плавлению.

\* Это движение соответствует самодиффузии. Оно приводит к тому, что окружение каждого атома жидкости постоянно сменяется. Однако среднее число атомов в области ближней координации имеет вполне определенный физический смысл.

\*\* Было показано, что этот способ дает значения координационных чисел, весьма близкие к получающимся по способу опускания перпендикуляра из первого минимума. Обοими способами оценивается среднее число атомов, находящихся от выбранного атома на расстояниях, не выходящих за пределы первого максимума кривой радиального распределения (1).

## Координационные числа в расплавленных металлах

	Li	Na	K	Zn	Cd	Hg	Al	In	Tl
$n_1$ . . . . .	14	14	14	12	12	12	12	12	12
$n_2$ . . . . .	9,8	9,3	8,0	10,8	8,3	6,0	10,6	8,0	5,8
$\Delta T$ , . . . . .	14	2,5	7,7	41	29	0,9	41	10	72

Из табл. 2 следует, что внутри групп периодической системы с увеличением атомного номера металла возрастает величина происходящего в общем случае при плавлении уменьшения координационного числа. Это уменьшение связано с появлением при плавлении локальных разрежений. В тех случаях, когда структура твердого тела обладает малой плотностью, при плавлении может наблюдаться увеличение координационного числа. Так, при плавлении Ga число атомов в области ближней координации увеличивается от 5 до 7,8. Вероятно, происходит заполнение атомами пустот структуры твердого Ga. Существование аналогичного механизма было установлено в случае плавления льда (2). В случае Sn координационное число при плавлении практически не меняется.

Возникает вопрос, каким образом распределен в жидкости дополнительный объем, соответствующий локальным разрежениям. Можно рассмотреть два в известном смысле крайних случая: распределение этого объема в форме «трещин», пронизывающих жидкость, и в форме отдельных «дырок». Существование в жидкостях «флуктуирующих трещин», которые соответствуют локальным разрывам, происходящим при плавлении тела, предполагал Я. И. Френкель (6).

Очевидно, что наличие в жидкости вблизи плавления «трещин» может привести к уменьшению координационного числа при плавлении тела только при условии, если средняя ширина «трещин» достаточна для того, чтобы от атома, оказавшегося на границе «трещины», все атомы, расположенные по другую ее сторону, находились на расстояниях, выходящих за пределы первого максимума кривой радиального распределения.

Положим, что это условие выполняется. Так как в одноатомных жидкостях, вообще говоря, не может существовать предпочтительной ориентации «трещин», можно положить, что они ограничивают в каждый момент времени некоторые «блоки» атомов, причем этим «блокам» можно приписать форму кубов. С уменьшением числа атомов в таких «блоках» среднее координационное число уменьшается за счет атомов, находящихся на их гранях. Так, в случае кубической плотнейшей упаковки при числе атомов в «блоках», равном 172 и 63, среднее координационное число равно, соответственно, 8,8 и 7,6, а в случае кубической объемно-центрированной структуры при числе атомов 91 и 35—9,1 и 7,4\*. Принимая во внимание числа табл. 1, можно указать, какими должны были бы быть средние числа атомов в «блоках», а следовательно, и линейные размеры «блоков» в различных расплавленных металлах.

Теперь нетрудно оценить возможную ширину «трещин». Общий объем локальных разрежений в жидкости можно принять приблизительно равным увеличению объема при плавлении тела\*\*.

\* В случае кубической объемно-центрированной структуры подсчитывалась средняя сумма атомов в двух первых координационных сферах.

\*\* Хотя в твердом теле, особенно вблизи плавления, несомненно есть локальные разрежения, однако сравнительно с жидкостью их весьма мало: координационное число вплоть до плавления практически не меняется. Тепловое расширение твердых

Соответствующие числа приведены в табл. 2 (4, 7).

Таблица 2

Увеличение удельного объема при плавлении металлов

	Li	Na	K	Zn	Cd	Hg	Al	In	Tl
$\Delta V, \%$	1,5	2,6	2,6	$\approx 10$	4,7	3,7	11	2,7	3,2

Легко показать, что ширина «трещин»  $\delta \approx b(\gamma - 1)$ , где  $b$  — длина ребра «блоков» кубической формы и  $\gamma$  — отношение объемов жидкости и твердого тела при температуре плавления. Оказывается, что возможная ширина «трещин» совершенно недостаточна для того, чтобы «трещины» влияли на среднее координационное число атомов. Так например, для Na, K, Hg она равна, соответственно, 0,10; 0,11 и 0,07 А.

Следует рассмотреть второй возможный способ распределения локальных разрежений. Надо прежде всего установить, как зависит координационное число атомов от числа отдельных локальных разрежений в жидкости. Для этого был произведен модельный опыт, позволивший определить среднее координационное число шаров, образующих плотнейшую упаковку или объемно-центрированную кубическую структуру, в зависимости от числа «вынутых» шаров. На больших плоских стеклах были нарисованы слои шаров (в виде кружков, расположенных, например, соответственно слою плотнейшей упаковки). Четыре таких слоя (каждый слой содержал около 100 кружков) накладывались друг на друга. При этом все кружки оказывались видными. Можно было «вынимать» (стирать) одинаковое в каждом слое число кружков (последние выбирались вполне беспорядочно) и для оставшихся кружков «внутренних» слоев подсчитывать среднее координационное число. Это было сделано для последовательно увеличивающейся доли стертых кружков. Для плотнейшей упаковки подсчитывалось среднее число ближайших кружков, для кубической объемно-центрированной структуры — средняя сумма числа кружков в первой и второй координационных сферах. Найденные таким способом координационные числа представлены на рис. 1. По оси ординат отложено среднее координационное число  $n$ , по оси абсцисс — доля «вынутых» шаров (стертых кружков)  $l$ .

Зная координационные числа в различных расплавленных металлах вблизи температур плавления (табл. 1), можно по графику рис. 1 оценить для этих металлов числа локальных разрежений. Зная же общий объем, приходящийся на локальные разрежения (табл. 2), можно оце-

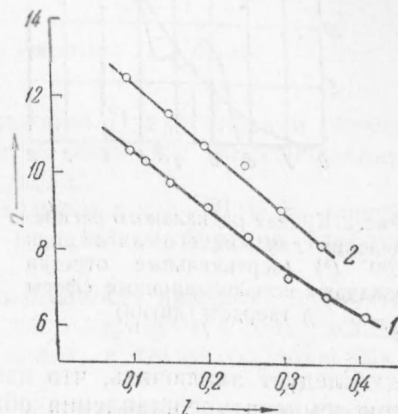


Рис. 1. Среднее координационное число  $n$  в зависимости от доли «вынутых» шаров  $l$ . 1 — плотнейшая упаковка, 2 — кубическая объемно-центрированная структура

тел сводится, главным образом, к равномерному увеличению ближайших расстояний между атомами. С другой стороны, увеличение объема при плавлении тела связано, главным образом, с локальными разрежениями. Это видно на примере жидкостей, для которых первому максимуму кривых радиального распределения соответствует в твердом теле одна сфера Ag, Xe (6).

нить объем отдельных локальных разрежений, а следовательно, и их линейные размеры. Так например, линейные размеры  $d$  локальных разрежений в расплавленных Li, Na, K, Hg, In равны, соответственно, 1,1; 1,4; 1,3; 1,3; 1,4 Å\*. Эти размеры уже вполне достаточны для того, чтобы локальные разрежения уменьшали координационное число: расстояния между атомами через локальные разрежения  $R = a + d$ , где  $a$  — расстояния между ближайшими атомами, выходят за пределы первого максимума кривых радиального распределения.

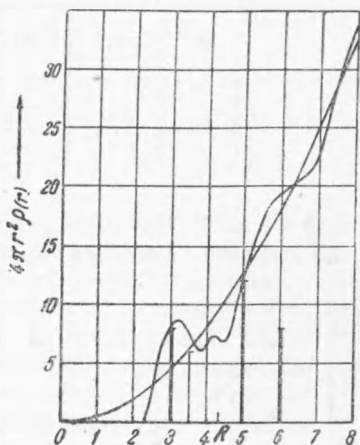


Рис. 2. Кривая радиального распределения для жидкого лития при 200° (6) (вертикальные отрезки означают координационные сферы в твердом литии)

Для ряда металлов (Li, Na, Hg, In) расстояние  $R$  близко к положению так называемых побочных максимумов кривых радиального распределения (5, 8), причем в случае Li и Na этим максимумам не отвечает в твердом теле ни одна координационная сфера (рис. 2). В случае In побочный максимум, соответствующий расстоянию  $R$ , появляется только на кривой радиального распределения, относящейся к высшей температуре (390°), что подчеркивает его связь с трансляционным движением атомов, и следовательно, локальными разрежениями в жидкости.

Следует заключить, что избыточный по сравнению с твердым телом при температуре плавления объем расплавленных металлов распределен в жидкости, главным образом, в форме отдельных локальных разрежений.

Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова  
Академии наук СССР

Поступило  
13 XII 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> О. Я. Самойлов, ДАН, 58, 1073 (1947). <sup>2</sup> О. Я. Самойлов, ЖФХ, 20, 1411 (1946). <sup>3</sup> G. Glockner u. H. Hendus, Ann. Phys., 43, 513 (1943). <sup>4</sup> D. D. Williams and R. R. Miller, Journ. Am. Chem. Soc., 72, 3821 (1950). <sup>5</sup> Н. С. Гингрич, Усп. хим., 15, 297 (1946). <sup>6</sup> Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, изд. АН СССР, 1945, стр. 166. <sup>7</sup> Gmelins Handb. d. anorg. Chem., 8. Aufl.; J. W. Mellor, Inorg. and Theor. Chem., 4 (1929). <sup>8</sup> О. Я. Самойлов, ДАН, 61, 665 (1948).

\* Для оценки линейных размеров локальных разрежений по их объему  $V$  им была приписана приблизительно кубическая форма. Тогда  $d = \sqrt[3]{V}$ . Можно принять сферическую форму. Для приводимого сопоставления это оказывается несущественным. Описанный модельный опыт дает нижние пределы координационных чисел: не учитывается «сжатие» локальных разрежений. Соответственно оценка линейных размеров локальных разрежений, вероятно, дает несколько завышенные результаты.