

## СИЛЫ СЦЕПЛЕНИЯ В МЕТАЛЛАХ

*Н. Ф. Мотт, Бристоль\**

За последние несколько лет в теоретическом истолковании металлического состояния достигнуты крупные успехи, которые, однако, до сих пор являются уделом весьма ограниченного круга специалистов. В литературе же попрежнему весьма часты указания на наше полное неведение в отношении как природы металлической связи, так и той роли, которую в металлах играют проводящие электроны. Это не так, и сейчас мы можем утверждать, что для одновалентных металлов, подобных серебру и щелочным металлам, уже возможно почти столь же полное теоретическое их „описание“, какое в свое время было дано Дорном и его сотрудниками для простых полярных кристаллов, аналогичных каменной соли.

Эти успехи были достигнуты, главным образом, за счет применения квантовой механики ко всем вопросам поведения электронов внутри металла. Исторически первые применения новых теорий были сделаны к вопросам теплоемкости и магнитных свойств проводящих электронов. В частности этих вопросов касались хорошо известные работы Зоммерфельда<sup>1</sup>, Паули<sup>2</sup> и Гейзенберга<sup>3</sup>. В отношении электрической проводимости теория сразу же добилась крупных успехов в вопросе о порядке величины сопротивления нормальных металлов и о причинах высокого сопротивления и ненормального поведения некоторых сплавов; однако же до сих пор остается не имеющим объяснения столь важное явление сверхпроводимости.

В настоящей статье мы ограничимся, во-первых, проблемами преимущественно химического характера, возникающими в связи с природой металлической связи, далее — вопросами кристаллической структуры металлов и сплавов, а также теоретическим расчетом сил сцепления. Эти вопросы чрезвычайно интересны сами по себе, и, кроме того, можно думать, что полное их разрешение окажется весьма существенным для вопросов прочности металлических кристаллов, недавно затронутых Андраде<sup>15</sup>.

Теория металлической связи должна давать возможность вычисления некоторых величин, которые могут быть проверены опытом. Из таких величин наиболее важной является энергия металла. Из нее мы сразу получаем теплоты сублимации. Если энергию металла

\* Science Progress, 31, 414, 1937, перевод Н. В. Белова.

можно определить для различных значений межуатомных расстояний, то мы получим также коэффициент сжимаемости и удельный объем при нулевом давлении. Если можно также вычислить энергию для ряда различных кристаллических структур, то структура, для которой энергия имеет наименьшее значение, очевидно, и будет той, которой характеризуется металл в данных условиях. Мы и начнем с рассмотрения способов, которыми вычисляется энергия металла.

Одновалентный металл, например натрий, можно представить себе как упаковку положительных ионов ( $\text{Na}^+$ ) с равным числом свободных электронов, которые движутся внутри решетки по закону, который и должно исследовать. При абсолютном нуле температуры ионы можно считать находящимися в покое\*, в соответственных положениях равновесия, а именно: по узлам объемноцентрированной кубической решетки. В щелочных металлах мы можем считать, что ионы не находятся между собой в контакте, а следовательно, те электроны этих ионов, которые упакованы во внутренние замкнутые оболочки типа благородного газа, не взаимодействуют с аналогичными электронами соседних ионов. При этом условии энергия кристалла составит из следующих алгебраических слагаемых:

1. Взаимная электростатическая потенциальная энергия положительных ионов.
2. Электростатическая энергия свободных электронов в поле положительных ионов.
3. Взаимная электростатическая потенциальная энергия электронов.
4. Кинетическая энергия электронов.

Положение о том, что электроны обладают кинетической энергией даже при абсолютном нуле температуры, получило права гражданства уже в самых ранних формах квантовой теории, как например, в боровской теории водородного атома, в которой орбитальные электроны предполагаются в состоянии непрерывного движения. Кинетическая энергия электронов проводимости в металлах играет, как мы далее увидим, важную роль при объяснении сил сцепления.

В первую очередь, однако, мы должны рассмотреть потенциальную энергию. Очевидно, энергию взаимодействия электронов с ионами нельзя будет вычислить, пока мы не установим, каким образом распределяются в решетке электроны. Но методы квантовой механики никогда не дают точных указаний о положении электронов ни в атомах газа, ни в твердых телах. Они дают только вероятность нахождения электрона в том или другом месте. Этого, однако, достаточно для вычисления энергии кристалла. Если мы обозначим через  $P(r)'\pi r^2 dr$  вероятность того, что свободный электрон находится на расстоянии между  $r$  и  $r + dr$  от данного иона,

---

\* Для наших целей можно пренебречь незначительной нулевой энергией ионов.

то энергия электронов в поле данного иона может быть представлена в виде

$$-\int_0^{\infty} \frac{e^2}{r} P(r) 4\pi r^2 dr. \quad (1)$$

Выражение потенциальной энергии  $-\frac{e^2}{r}$ , таким образом, усреднено по всем возможным положениям электрона. Нужно иметь в виду, что областью интегрирования выражения (1) является весь объем металла, и результатом будет энергия всех свободных электронов в поле данного иона.

Величина  $eP(r)$ , таким образом, определяет среднюю плотность заряда в металле на любом расстоянии  $r$  от данного иона, исключая, конечно, те заряды, которые принадлежат электронам в замкнутых оболочках самих ионов. Расчеты средней плотности заряда в атомах были произведены Гартри<sup>4</sup> и его сотрудниками и являются общеизвестными. Методы определения плотности заряда в ме-

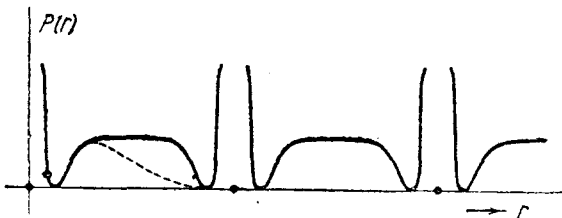


Рис. 1. Распределение плотности заряда в металлическом натрии (за вычетом заряда ионов). Пунктирные линии обозначают соответствующую плотность заряда в свободном атоме

талле совершенно аналогичны. Рис. 1 показывает результат вычисления<sup>5</sup> плотности заряда в металлическом натрии в зависимости от расстояния вдоль линии, соединяющей два соседних иона. Легко видеть, что, за исключением участка, непосредственно примыкающего к каждому иону, плотность заряда почти постоянна. Таким образом моделью одновалентного металла будет упаковка из положительных ионов, плавающая в почти равномерно распределенном отрицательном электричестве.

Следующей ступенью расчета энергии является определение энергии взаимодействия электронов между собой. Для этого нам необходимы относительные положения электронов. Работа Вигнера<sup>6</sup> показала, что электроны стремятся по возможности отдаляться друг от друга. Снова мы можем говорить только о вероятных положениях, и именно в этом смысле можно считать, что передвигаясь по решетке, электрон всегда находится внутри некоторой сферы, вероятность нахождения внутри которой для другого электрона очень мала.

На первый взгляд суммирование всех соответствующих слагаемых потенциальной энергии кажется весьма сложной задачей, однако же, как то показали Вигнер и Зейц, это, напротив, весьма просто. Если взять для примера объемноцентрированную кубическую решетку, которой характеризуются все щелочные металлы, и провести в ней плоскости, рассекающие пополам линии, соединяющие каждый атом с его (восемью) ближайшими соседями, а также с (шестью) атомами второй по близости зоны, то мы разделим весь объем решетки на полиэдры, причем внутри каждого такого полиэдра окажется один и только один атом. Подобный полиэдр (кубооктаэдр) изображен на рис. 2. Потенциальная энергия всей

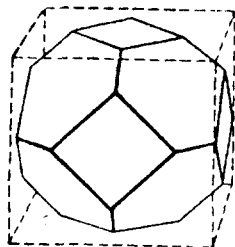


Рис. 2. Элементарный полиэдр

решетки, очевидно, может быть составлена из потенциальной энергии зарядов противоположного знака, находящихся внутри каждого отдельного полиэдра плюс взаимная энергия самих полиэдров. Первый член вычисляется весьма просто. Как выше было сказано, каждый электрон окружен сферой, внутри которой не может быть (весьма мало вероятен) другого электрона, т. е. в любой данный момент в одном полиэдре двух электронов быть не может, и потому мы всегда можем пренебречь взаимной энергией двух электронов внутри одного полиэдра. Таким

образом для вычисления потенциальной энергии зарядов внутри полиэдра нам приходится рассмотреть лишь энергию одного единственного электрона в поле иона; эта же энергия легко вычисляется по формуле (1). Энергией взаимодействия полиэдров между собой можно пренебречь, ибо согласно (1) эту энергию нужно рассчитать так, как если бы электронный заряд был распределен по всему полиэдру, а так как все полиэдры электрически нейтральны и к тому же весьма близки по форме к шару, то поле вне каждого из них очень мало. Оно было бы в точности равно нулю, если бы вместо полиэдра мы имели шар, но и без этого условия соответственная энергия не превышает 1% всей энергии связи металла.

Таким образом сила, которая обуславливает целостность металла, есть просто притяжение между каждым положительным ионом и тем электроном, который попал в данный полиэдр по законам вероятности; все прочие слагаемые в выражении потенциальной энергии можно считать с большим приближением взаимно уничтожающимися. На первый взгляд представляется неясным, каким образом эти электрически нейтральные полиэдры связываются между собой; нужно, однако, иметь в виду, что электроны за счет своего быстрого продвижения по металлу оказываются более или менее равномерно распределенными, и потому, если бы кристалл каким-либо образом расширился, то электроны в среднем оказались бы отдалившимися от ионов.

Следующим вопросом будет, каким образом ионы металла удерживаются на некотором определенном расстоянии друг от друга.

Ответом будет то, что кинетическая энергия электронов сильно возрастает при сжатии металла. Экспериментальное доказательство того, что электроны проводимости в металлах имеют кинетическую энергию, гораздо более значительную, чем та, что дается соответствующими величинами кинетической теории газов, дано в работе О'Брайана и Скиннера<sup>8</sup> об ультрамягких рентгеновых полосах испускания. Так, они нашли, что для  $K$ -излучения лития полоса имеет ширину 4,2 eV вместо резкой линии, которая соответствовала бы газкинетическому значению.

С теоретической точки зрения электрон,двигающийся со скоростью  $v$ , связан с волной (волна де - Брогля), длина которой равна  $\frac{h}{mv}$ . Если электрон заперт в блоке металла длиной  $L$ , то де - Броглевская волна окажется стоячей волной и, как таковая, должна будет иметь одну из возможных длин  $2L, 2\frac{L}{2}, 2\frac{L}{3}, \dots, 2\frac{L}{n}, \dots$  и т. д. Соответствующие скорости выразятся как

$$\frac{nh}{2mL}$$

и соответствующие энергии, как

$$\frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad (2)$$

Согласно принципу Паули, в одном и том же квантовом состоянии может находиться не более двух электронов. Как то хорошо известно, этот принцип оказался имеющим исключительное значение для разъяснения периодической таблицы и рентгено-оптических уровней атомов. В нашем случае он приводит к требованию, чтобы во всем нашем блоке металла длины  $L$  находились только два электрона с энергией  $\frac{1^2 h^2}{8mL^2}$ , далее только два электрона с энергией  $\frac{2^2 h^2}{8mL^2}$  и т. д. Кинетическая энергия каждого электрона, а следовательно, и их общая кинетическая энергия обратно пропорциональны  $L^2$ , т. е. изменяются пропорционально  $V^{-\frac{2}{3}}$ , если через  $V$  обозначить объем металла.

Для того чтобы получить точную формулу, необходимо, конечно, учесть, что электроны в металле могут двигаться в любых направлениях. Для простоты мы можем рассмотреть  $N$  электронов,двигающихся во всех направлениях внутри кубического ящика с ребром  $L$ ; тогда волна, изображающая электрон, выразится формулой

$$\sin \frac{\pi}{L} (n_1 x + n_2 y + n_3 z) \cos 2\pi \nu t$$

и соответствующая энергия аналогично (2) выразится

$$E = \frac{h^2}{8mL^2}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2),$$

Где  $n_1, n_2, n_3$  — целые числа. Если мы возьмем декартовы координаты и отнесем  $n_1$  к оси  $x$ ,  $n_2$  к оси  $y$  и т. д., то легко подсчитать, что число квантовых состояний с энергиями меньшими, чем  $E$ , есть одна восьмая объема шара с радиусом  $\sqrt{\frac{8mL^2E}{h^2}}$ , равная  $\frac{\pi}{6} \left( \frac{8mL^2E}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$ . Так как в каждом состоянии может находиться два электрона, то максимальная энергия  $E_{\max}$ , которой может обладать электрон, получится, если приравнять это выражение  $\frac{1}{2}N$ :

$$\frac{1}{2}N = \frac{\pi}{6} \left( \frac{8mL^2 E_{\max}}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

Полагая  $L^3$  равным объему  $V$ , мы получаем

$$E_{\max} = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{3N}{\pi V} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (3)$$

— формулу, которая и была получена в свое время Зоммерфельдом<sup>1</sup>. Соответствующая длина волны — наименьшая в имеющемся наборе электронов — будет

$$\lambda_{\min} = 2 \left( \frac{\pi V}{3N} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (4)$$

Легко показать, что суммарная кинетическая энергия равна  $\frac{3}{5}NE_{\max}$ . Таким образом, как и раньше, мы видим, что кинетическая энергия электронов пропорциональна  $V^{-\frac{2}{3}}$ .

Формула (3), первоначально выведенная Зоммерфельдом<sup>1</sup>, находится в хорошем согласии с шириной спектральных полос, найденной О'Брайаном и Скиннером.

Эта модель, в которой каждый электрон рассматривается как свободно движущийся сквозь решетку, является, конечно, лишь приближением. На самом деле каждый электрон претерпевает многочисленные столкновения с другими электронами. Подробный анализ показывает, однако, что подобные столкновения не оказывают сколько-нибудь значительного влияния на общую кинетическую энергию.

Электроны проводимости, таким образом, обуславливают два главных слагаемых энергии металла: потенциальную энергию электронов в поле ионов, которую, поскольку она обратно пропорциональна среднему расстоянию электронов от ионов, мы можем

писать в виде  $-AV^{-\frac{1}{3}}$ , и кинетическую энергию, которая может

быть написана в виде  $BV^{-\frac{2}{3}}$ . Сумма обоих слагаемых в зависимости от различных значений  $V$  дана в виде кривой с минимумом на рис. 3. Положение этого минимума определяет соответствующий удельный объем металла, глубина его дает энергию решетки, и, наконец, кривизна дает сжимаемость металла.

Расчеты, произведенные подобным образом для щелочных металлов<sup>5,7</sup>, привели к очень хорошему согласию с опытом. Кроме того, рассчитывая те изменения, которые происходят в выражении электростатической потенциальной энергии при деформации решетки, оказалось возможным вычислить также и упругие постоянные монокристаллов щелочных металлов<sup>9</sup>. Получившиеся результаты находятся в хорошем согласии с недавним экспериментальным определением этих величин<sup>10</sup>.

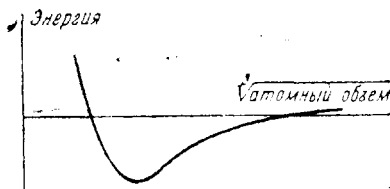


Рис. 3. Энергия электронов в металлическом натрии как функция атомного объема

Подобные же вычисления для меди, серебра и золота привели, однако, к слишком большим значениям коэффициента сжимаемости. Причиной расхождения, повидимому, является то обстоятельство, что в этих металлах сами положительные ионы гораздо крупнее ионов щелочных металлов. Это приводит к тому, что значительно ранее, чем будет достигнут минимум кривой (рис. 3), ионы окажутся в контакте друг с другом. Из борновской теории полярных кристаллов, аналогичных  $\text{NaCl}$ , хорошо известно, что как натриевый ион  $\text{Na}^+$ , так и хлорный ион  $\text{Cl}^-$  сильно отталкивают друг друга при взаимном контакте. Очевидно, того же следует ожидать и от ионов меди и серебра. Расчет<sup>9</sup> показывает, что соответствующие отталкивающие силы и в металлах действительно растут гораздо более резко, чем простые кулоновские силы отталкивания.

Таким образом металлы, подобные меди и серебру, можно рассматривать как упаковку из жестких сфер (ионы  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ), погруженную в море отрицательного заряда. Этот отрицательный заряд в результате взаимодействия с положительными ионами стремится сжаться и тем самым плотно упаковывает жесткие сферы. Это является причиной, почему данные металлы характеризуются структурой, отвечающей кубической плотнейшей упаковке, т. е. такой структурой, при которой в данном объеме заключаются наибольшее возможное число шаров. Чисто электростатическая энергия, как можно показать<sup>11</sup>, оказывается минимальной не для

центрогранной (плотнейшей кубической), но для объемноцентрированной структуры, которая, таким образом, и является характерной для щелочных металлов.

Только что разобранные электростатические силы приводят к энергиям, по порядку своему равным энергиям связи металлов, т. е. около 100 ккал на 1 г атом. Для того чтобы притти к кристаллической структуре металлов и сплавов, необходимо вычислять значительно меньшие разности энергии, соответствующие различным возможным структурам. Во многих случаях эти расчеты можно найти и не вычисляя предварительно общей энергии металла. Как это впервые было показано Джонсом<sup>12</sup>, подобным образом можно притти к известному правилу Юма-Розери<sup>13</sup> относительно структуры сплавов. Сущность этого правила сводится к следующему: каждый из сплавов, подобных Cu—Zn, Cu—Al, Cu—Sn и т. д., по мере того, как в нем увеличивается концентрация второй компоненты, последовательно проходит один и тот же более или менее постоянный ряд структур (фаз). Если приписать меди один валентный электрон, цинку — два, алюминию — три и олову — четыре, то окажется, что границы фаз для этих всех систем будут соответствовать одному и тому же отношению числа электронов к числу атомов. Так например,  $\alpha$ -фаза, которая характеризуется той же гранецентрированной решеткой, что и чистая медь, становится неустойчивой, когда отношение числа валентных электронов к числу атомов превосходит 1,35—1,4.  $\beta$ -фаза (объемноцентрированная кубическая) устойчива в узких пределах, близких к отношению числа электронов к числу атомов  $3/2$ . Наконец, весьма сложная  $\gamma$ -структура возникает при указанном отношении, равном 21/13.

Выше мы видели, что внутри металла электроны двигаются сквозь решетку с различными скоростями вплоть до некоторого максимума. Каждой скорости отвечает определенная длина волны. Эти длины образуют ряд уменьшающихся значений вплоть до некоторого минимума, и поскольку, как выше было указано, каждому состоянию волны может соответствовать не более двух электронов, то отсюда следует вывод, что чем больше электронов находится в определенном объеме, тем меньше будет соответствующий минимум длины волны, а именно: соответствующий минимум дается формулой

$$\lambda_{\min} = 2 \left( \frac{\pi}{3} \right)^3 \left( \frac{V}{N} \right)^3, \quad (5)$$

где  $N$  есть число электронов в объеме  $V$ .

Если мы будем увеличивать концентрацию (двувалентного) цинка в сплаве его с (одновалентной) медью, то мы тем самым увеличим число электронов и снизим минимальную длину волны. В результате мы подойдем к точке, в которой самые быстрые электроны будут иметь столь малую длину волны, что они подпадут



под условие брэгговского закона отражения при нормальном падении их на определенные узловые плоскости решетки. Кристалл же, если можно так выразиться, избегает подобного состояния по следующим причинам.

Простое соотношение между энергией и длиной волны  $E = \frac{1}{2} \frac{h^2}{m\lambda^2}$ , которое может быть выведено для свободных электронов из обоих уравнений

$$E = \frac{1}{2} mv^2 \text{ и } \lambda = \frac{h}{mv},$$

в этом случае перестает быть справедливым. Расчет показывает, что если изобразить энергию  $E$  электрона, двигающегося нормально к ряду параллельных плоскостей решетки в функции от обратной величины длины волны, то получается кривая рис. 4.  $\lambda_c$  — здесь является критической длиной волны, определяемой брэгговским законом отражения, и при этой именно длине волны мы имеем разрыв непрерывности у кривой энергии. Ширина  $\Delta E$  этого разрыва, как это может быть показано, приблизительно пропорциональна интенсивности отражения рентгеновского пучка от соответствующего ряда параллельных узловых плоскостей. Электрон не может иметь энергии, которая характеризовалась бы ординатой, оканчивающейся в пределах  $\Delta E$ ; электроны с подобными энергиями при вхождении в кристалл извне претерпевают бы полное отражение. Существование в спектре энергии конечных участков, для которых в решетке имеет место полное отражение, показано непосредственно на опыте Дэвисоном и Джермером при отражении катодных лучей от кристалла никеля и было истолковано Бете<sup>14</sup> в духе этой теории. Эти запрещенные участки энергии аналогичны конечным участкам отражения в эвальдовской теории отражения рентгеновских лучей.

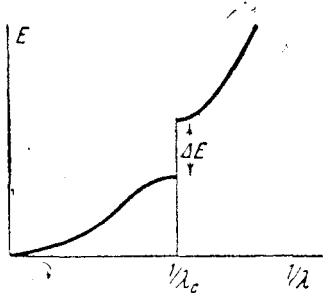


Рис. 4. Энергия электронов в металле, как функция длины волны

Из этих результатов, иллюстрируемых рис. 4, следует, что электроны, скорость которых близка к критической, но меньше последней, претерпевают уменьшение энергии, тогда как электроны, которые имеют несколько большую скорость, наоборот, еще более ее увеличивают. Таким образом структура, в которой ни один из электронов не обладает скоростью, достаточной для отражения, будет иметь низкую общую энергию и потому будет устойчива, тогда как если число электронов столь возрастает, что длины волны некоторых из них станут меньшими  $\lambda_c$ , энергия их резко возрастет, и, таким образом, структура оказывается неустойчивой, если возможна другая структура, в которой за счет иного расположения узловых плоскостей это обстоятельство может быть избегнуто.

Рассмотрим случай плотнейшей кубической упаковки. Ранее всего отражение здесь может произойти от плоскостей (111), которые в этой структуре являются плоскостями, наиболее удаленными друг от друга. Соответствующая длина волны равна

$$\lambda_c = \frac{2}{\sqrt{3}} a,$$

где  $a$  — постоянная решетки. Так как в единичной ячейке четыре атома, то это выражение может быть переписано в виде

$$\lambda_c = \frac{2}{\sqrt{3}} \left( \frac{4V}{N_A} \right)^{\frac{1}{3}},$$

где  $N_A$  — число атомов в объеме  $V$ . Сравнивая с (5), мы видим, что отражение будет иметь место впервые, когда число атомов станет таково, что

$$2 \left( \frac{\pi}{3} \right)^{\frac{1}{3}} \left( \frac{V}{N} \right)^{\frac{1}{3}} = \frac{2}{\sqrt{3}} \left( \frac{4V}{N_A} \right)^{\frac{1}{3}},$$

т. е.

$$\frac{N}{N_A} = \frac{\pi \sqrt{3}}{4} = 1,362.$$

Эта величина почти в точности совпадает с вышеприведенным значением отношения числа электронов к числу атомов, при котором  $\alpha$ -фаза действительно становится неустойчивой. Экспериментальные значения приведены ниже.

В  $\beta$ -фазе (объемноцентрированная кубическая) отражение прежде всего происходит от плоскостей (110). Соответственно этому мы получаем

$$\lambda_c = \frac{2}{\sqrt{2}} a.$$

При двух атомах в элементарной ячейке это соответствует

$$\frac{N}{N_A} = \frac{\pi \sqrt{2}}{3} = 1,480.$$

Мы видим, таким образом, что действительно объемноцентрированная кубическая решетка еще не доходит до предела устойчивости, в то время, когда это уже достигнуто (по числу электронов на один атом) для гранецентрированной решетки. Однако и  $\beta$ -фаза становится неустойчивой при дальнейшем возрастании отношения числа электронов к числу атомов за предел  $3/2$ . Табл. 1 содержит

ТАБЛИЦА 1

Сплав	Максимальное отношение числа электронов к числу атомов для $\alpha$ -фазы	Сплав	Максимальное отношение числа электронов к числу атомов для $\beta$ -фазы
Cu — Zn	1,384	Cu — Zn	1,48
Cu — Al	1,408	Cu — Sn	1,49
Cu — Ga	1,406	Cu — Al	1,48
Cu — Si	1,420	Au — Zn	1,48
Cu — Ge	1,360	Au — Cd	1,49
Cu — Sn	1,270	Au — Al	1,370
Ag — Cd	1,425	Ag — Cd	1,50
Ag — Zn	1,378	Cu — Si	1,49
Ag — Hg	1,35	$\frac{N}{N_A}$ (теоретич.)	1,480
Ag — In	1,40		
Ag — Al	1,408		
Ag — Ga	1,380		
Ag — Sn	1,366		
$\frac{N}{N_A}$ (теоретич.)	1,362		

сводку экспериментально установленных границ фаз в различных системах.

Совершенно подобным расчетом Джонс показал, каким образом возникает  $\gamma$ -фаза. Однако в этом случае наступает осложнение в том отношении, что приходится учитывать не ту последовательность параллельных плоскостей, которая первой начинает отражать электронные волны, но те плоскости, для которых интенсивность рентгеновского отражения наибольшая.

Два приведенных примера служат иллюстрацией того, каким образом квантовая механика позволяет дать электронную теорию металлов и их сплавов. До сих пор удалось осуществить расчеты сил сцепления только для меди, серебра и для щелочных металлов. Теорию не удалось еще распространить на металлы, подобные цинку и алюминию, у которых на один атом приходится более одного валентного электрона, а также на более сложные переходные металлы, подобные никелю. Теоретическое обоснование фазовых диаграмм различных сплавов, которое приведено выше, имеет, конечно, лишь качественный характер. Точные значения разностей энергии между различными фазами не могли быть даны, и, кроме того, имеется большое число фазовых диаграмм других типов, расчет которых до сих пор не представлялся возможным вовсе. Во всяком случае можно думать, что расчеты подобного рода с течением времени позволят прийти к пониманию природы металлической связи во всех наиболее важных металлах и их сплавах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Sommerfeld, Z. Physik, **47**, 1, 1928.
  2. Pauli, Z. Physik, **41**, 81, 1926.
  3. Heisenberg, Z. Physik, **49**, 619, 1928.
  4. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc., **24**, 89, 1928.
  5. Seitz, Phys. Rev., **47**, 400, 1935.
  6. Wigner, Phys. Rev., **46**, 1002, 1934.
  7. Wigner a Seitz, Phys. Rev., **43**, 804, 1933.
  8. O'Bryan a Skinner, Phys. Rev., **43**, 370, 1934.
  9. Fuchs, Proc. Roy. Soc., A **153**, 522, 1936.
  10. Bender, Naturwiss. (в печати).
  11. Fuchs, Proc. Roy. Soc., A **151**, 585, 1935.
  12. Jones, Proc. Roy. Soc., A **147**, 396, 1934.
  13. Hume-Rothery, The Metallic State, Oxford, 1931.
  14. Bethe, Ann. d. Physik, **87**, 55, 1928.
  15. Andrade, Science Progress, **30**, 593, 1936.
-