ЧИСЛО ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ И СТРУКТУРА МЕТАЛЛОВ И ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ[1]

Как известно, металлы могут образовывать между собой соединения, формула которых на первый взгляд не имеет ничего общего с химической валентностью, например: $NaCd_2$, KHg_{13}, Cu_5Zn_8, $Cu_{31}Sn_8$, Cu_9Al_4, Fe_5Zn_{21}. Интересно ещё и то, что, скажем, последние четыре соединения, обладающие как будто бы совершенно различными формулами, имеют очень много общего в свойствах и структуре и относятся к одному классу так называемых γ-фаз.

Рассматривая бинарные сплавы — будем для конкретности говорить о системе цинк-медь, — можно обнаружить следующее. Первая, наиболее богатая медью фаза, представляет собой гранецентрированную решётку; при повышенном содержании цинка возникает объёмно-центрированная кубическая β-фаза, затем следует γ-фаза (сложная кубическая решётка), ε-фаза, являющаяся плотно упакованной гексагонально с отношением осей меньше $(8/3)^{1/2}$. Далее следует η-фаза, представляющая собой также плотно упакованную гексагональную решётку, но с отношением осей больше приведённой величины. Эта фаза переходит в чистый цинк. Аналогичные фазы были найдены и в других сплавах, причём между фазами всегда существует сходство в свойствах и структуре.

Первое объяснение этих закономерностей было предложено Юм-Розери в 1926 г. Этот исследователь заметил, что во всех бета-фазах отношение числа валентных электронов к числу атомов, содержащихся в элементарной ячейке кристалла, одинаково для разных интерметаллических соединений и равно $^3/_2$.

Например:

$$CuSn : (2+1)/2 = \frac{3}{2}; \quad Cu_3Al : (3+3)/4 = \frac{3}{2}; \quad Cu_5Sn : (5+4)/6 = \frac{3}{2}.$$

Это правило в последующие годы было обобщено. Оказалось, что для других фаз это отношение также постоянно, а именно, равно для гамма-фаз 21/13, для ε-фазы 7/4 (α- и η-фазы являются твёрдыми растворами и не подлежат рассмотрению). Этому простому правилу подчиняется очень большое число соединений. Довольно часто встречаются исключения у бета-фаз. Целый ряд сплавов имеет отношение Юм-Розери, равное 1; 2; 2,5; 0,5; 4. Это, однако, не удивительно, так как бета-фазы обладают простейшей структурой — гранецентрированная ячейка, в то время как другие фазы обладают весьма сложными ячейками с большим числом структурных единиц в ячейке. Нетрудно себе представить, что в элементарных структурах гораздо более непосредственными факторами кристаллообразования являются размеры атомных радиусов, нежели отношение Юма-Розери. В сложно построенных фазах это отношение является определяющим.

Связь эмпирического правила Юма-Розери с теорией строения металлических кристаллов была показана Джонсом. Пространство обратной решётки кристалла является одновременно пространством моментов электронов. В этом пространстве можно построить для любого индекса узла обратной решётки так называемые бриллюеновские полиедры. Принимая во внимание, что на объём h^3 этого пространства приходится два электрона, можно рассчитать число электронов, приходящихся на полиедр. С другой стороны, из теоретических соображений следует, что число электронов в ячейке должно определяться теми полиедрами, которые построены для узлов обратной решётки, обладающих наибольшими структурными факторами для электронных лучей. Зная результаты рентгеноструктурных исследований сплавов и полагая, что максимальные структурные факторы для рентгеновских и электронных лучей в общем совпадают, можно было теоретически вычислить отношение Юма-Розери. Совпадение оказалось довольно хорошим. Однако, автор реферируемой статьи считает его не вполне удовлетворительным, так как в большинстве вычислений теоретическое число было, как правило, меньше того, которое даётся правилом Юма-Розери.

Следует помнить, что правило Юма-Розери построено на определённой системе валентностей металлов. В общем это совершенно естественная система, если не считать того обстоятельства, что приходилось переходным элементам — марганцу, железу, кобальту и никелю приписывать валентность нуль.

Автор реферируемой работы еще в 1938 г.[2] предложил совершенно иную систему валентностей металлических атомов, основанную на некоторой теоретической интерпретации магнитных моментов ферромагнитных металлов. Было принято, что 9 орбит (среди них пять 3*d*-орбит) гибридизованы. В металлической связи участвуют таким образом и 3*d*-электроны. Согласно Паулингу, у элементов 19—23 связь осуществляется одним, двумя ... пятью электронами. У элементов 24—28 связь осуществляется 5,78 электронами, у элемента 29—5,44, далее 4,44, 3,44 и 2,44 электронами. Обоснование этих цифр даётся в цитированной работе.

Подсчёт валентных электронов по этой схеме приводит, разумеется, к иным отношениям, однако, как показывает автор, число валентных электронов, приходящихся на одну элементарную ячейку, находится в более хорошем совпадении с числами, полученными из бриллюеновских полиедров, если числа валентных электронов подсчитывать по его схеме.

Оказывается, что в большинстве структур можно найти несколько сильных интерференций, индексы которых могут послужить для построения бриллюеновских полиедров. Если один из таких полиедров даёт число электронов, хорошо совпадающее с прежней валентной схемой, то другой полиедр хорошо совпадает с числами Паулинга.

Автор полагает, что это двойное совпадение нельзя признать случайным. Ведь речь идёт о совпадении этих двух валентных схем с такой, каза-

лось бы, далёкой вещью, как интенсивность рентгеновских отражений от некоторых кристаллических плоскостей. Однако причины, по которым обе валентные схемы дают результаты, совпадающие с опытом, и взаимосвязь между двумя валентными схемами, автор считает неясными и ждёт разрешения этого вопроса от дальнейшего развития теории электронного строения металла.

Это двойное совпадение иллюстрируется на примере нескольких гамма-сплавов, бета-сплавов, а также альфа- и бета-марганца.

Для того чтобы можно было иметь представление о характере этого совпадения, мы приведём пример одной из наиболее важных структур: гамма-латуни.

Индексы	Σh^2	Структурный фактор	Число электронов в элемент. ячейке		
			в полиедре	Юм-Розери	Паулинг
110	2	0,1			
200	4	0,0			
211	6	0,1			
220	8	0 0			
310	10	0,1			
222	12	7,2	72		
321	14	1,1			
400	16	0,0			
330	18	78,3	108		
			90	84	
411	18	31,7	97,2		
420	20	0,5			
332	22	8,4	148		
422	24	5,5	144		
510	26	3,3	(194)		
431	26	0,5			
521	30	0,7			
440	32	2,2	(256)		
433	34	0,5			
530	34	0,8			
600	36	24,0	432		
			255,60		250,88
442	36	8,4	291,60		
611	38	3,4	(326)		
532	38	1,5			

Как видно из таблицы, первая серия сильных интерференций имеет место при Σh^2, равной 18. В бриллюеновском полиедре, ограниченном плоскостями 330 и 411, существует плотность электронов, соответствующая 90 электронам на элементарную ячейку. Следующая серия сильных интерференций имеется при Σh^2, равной 36. Авторы построили полиедр на плоскостях 600 и 442. Рассчитанная плотность приводит к числу 255,60 электронов на элементарную ячейку. В ячейке содержатся 4 молекулы Cu_5Zn_8. По схеме Паулинга медь имеет валентность 5,44 и цинк 4,44. Это даёт 250,88 электронов на элементарную ячейку. Авторы делают упор на то, что в новой схеме полиедр заполнен на 98,5%, а в старой на 93,5%. Думается, что это различие иллюзорное. Но во всяком случае совпадение с двумя теоретическими схемами валентностей налицо.

Авторы более решительно, чем это делалось до сих пор, подчёркивают, что структуры бета-сплавов не объясняются ни старой, ни новой валентными схемами. Они считают, что в этих весьма простых структурах определяющим фактором является геометрия. Например, для бета-латуни число валентных электронов равно 3 по старой схеме и 9,88 по новой (на одну молекулу). Бриллюеновский полиедр для объёмноцентрированной ячейки содержит 4, 8, 12... электронов. Для структуры типа *B2* полиедр будет содержать 2, 4, 6, 8, 10... электронов. Первая структура имела бы место, если бы атомы меди и цинка были распределены по точкам 000 и $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ беспорядочно, вторая — если бы они были распределены упорядоченно. Как бы то ни было цифра 3 Юма-Розери не подходит.

Реферируемая статья является в некотором смысле продолжением уже изложенной в нашем журнале работы [3], где Паулинг применял предлагаемую им валентную схему для расчёта межатомных расстояний.

А. К.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. L. Pauling a. F. Ewing, Rev. Mod. Phys. 20, 112 (1948).
2. L. Pauling, Phys. Rev. **54**, 899 (1938).
3. А. И. Китайгородский, УФН, **33**, вып. 3, 443 (1947).