1970 г. Июль *Том 101, вып. 3*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

546.3

ФИЗИКА НАШИХ ДНЕЙ

ЖИДКИЕ МЕТАЛЛЫ *)

Н. Ашкрофт

Свойства, характеризующие жидкие металлы как жидкость, можно адекватно объяснить с помощью классической кинетической теории, но их металлические свойства могут быть поняты лишь на основе современной квантовой теории.

Каждый знает, как твердый металл превратить в жидкий: металл надо нагреть и он расплавится. Но что означает само понятие «жидкий металл»? Какие свойства такого, например, вещества, как ртуть (которая при комнатной температуре уже расплавлена), отвечают жидкости, а какие — соответствуют металлам?

Удивителен тот факт, что до недавнего времени столь своеобразному конденсированному состоянию вещества, каким являются жидкие металлы, уделялось сравнительно мало внимания. В конце 1966 г. в Брукхейвенской национальной лаборатории состоялась международная конференция, посвященная свойствам жидких металлов. Труды конференции заняли более 600 страниц. Очевидно, жидкие металлы начинают привлекать большое внимание. При создавшейся ситуации полезно, по-видимому, выяснить, чем интересны для нас жидкие металлы и в какой степени в настоящее время нам понятны их свойства как жидкости и как металла. Я попытаюсь осветить все эти вопросы.

Прежде всего необходимо остановиться на более общих вопросах, включающих микроскопическую структуру и микроскопическую динамику жидкостей, а также природу сил взаимодействия между атомами или ионами в жидкости. Соответствующая информация будет связана, в частности, со свойствами содержащихся в жидком металле «свободных» электронов. После этого мы сможем рассмотреть другие зависящие от свободных электронов свойства жидких металлов. И, наконец, мы сравним некоторые простые физические свойства жидких металлов со свойствами других жидкостей и других металлов.

Твердый металл можно грубо определить как непрозрачное ковкое, с характерным блеском вещество, обладающее высокой теплопроводностью и электропроводностью. Жидкие металлы также в основном подходят под это определение, хотя (мы не говорим, конечно, о ковкости) все перечисленные свойства выражены у них в меньшей степени, чем у твердых

---

*) N. W. Ashcroft, Liquid Metals, Scientific American **221** (1), 72 (1969) Перевод Н. И. Гинзбург.

Автор статьи Н. Ашкрофт — профессор Корнелльского университета (США).

металлов. Интересно отметить, что существуют элементы, которые обнаруживают металлические свойства *только* в жидком состоянии. Например, кремний и германий являются вполне хорошими металлами (почти такими же хорошими, как ртуть) в расплавленном состоянии, но в кристаллической фазе они — полупроводники. В общей сложности 70 элементов классифицированы как металлы (рис. 1). Все они остаются металлами и в расплавленном виде; сплавы или смеси многих металлов также являются металлами. Все они в той или иной степени характеризуются высокой концентрацией электронов проводимости, которые фактически ответственны за их металлические свойства.

Проще всего, по-видимому, начать сравнение жидкого металла с «обычной» жидкостью вроде воды с рассмотрения концентрации частиц вблизи их точек плавления. При 4° С один кубический сантиметр воды содержит около $3{,}4 \cdot 10^{22}$ молекул. При —38° С соответствующая концентрация частиц для ртути (которая в 13,6 раза плотнее воды) равна $4{,}1 \cdot 10^{22}$ *ион/см*^{3}. Эти два значения удивительно близки. Можно привести другие примеры, помимо воды и ртути. Приблизительное постоянство концентрации частиц большинства жидкостей является хорошо установленным и существенным фактом. Отсюда легко можно прийти к заключению, что в любой жидкости атомы в среднем расположены на расстояниях, равных лишь двум или трем ангстремам (1 Å = 10^{-8} *см*).

Как правило, в процессе плавления не наблюдается больших изменений объема (около 3% или меньше). Отсюда можно сделать вывод, что концентрации частиц у твердых веществ и жидкостей также должны совпадать. Несмотря на то, что такое совпадение имеет место, структура твердых металлов весьма существенно отличается от структуры жидких металлов. Твердые металлы стремятся кристаллизоваться, причем их атомы «в среднем» располагаются в узлах правильной трехмерной решетки (рис. 2). Мы должны были добавить оговорку «в среднем», поскольку даже при очень низких температурах атомы в твердых телах колеблются около узлов решетки, причем при увеличении температуры их отклонения увеличиваются.

В расплавленном металле не наблюдается такого четкого микроскопического упорядочения; атомы жидкого металла не располагаются в фиксированных точках пространства, а движутся, по-видимому, хаотическим образом (рис. 3). Однако атомы в жидкости движутся не абсолютно независимо от соседних атомов. Их движение затруднено в результате наличия значительных межатомных сил. Перемещения атомов взаимосвязаны, поскольку смещение одного атома оказывает влияние на соседние атомы (и наоборот). Если бы мы имели микроскоп, с помощью которого можно видеть отдельные атомы, то различие между твердым веществом и жидкостью было бы заметно очень четко: в образце твердого металла конфигурация атомов выглядела бы очень симметричной; в жидком же металле в среднем никакой симметрии наблюдаться не должно.

Что же должна сказать вездесущая кинетическая теория вещества о свойствах такой неупорядоченной структуры? Эта теория, развитая в основном в XIX веке, необычайно успешно была применена к газам, причем даже теперь в кинетической теории газов требуются лишь незначительные модификации первоначальных результатов. Теория применялась также с переменным успехом для изучения жидкостей, и, как мы увидим, она может быть весьма полезной при сравнении жидких металлов с другими жидкостями.

Газы, конечно, относительно разрежены и при атмосферном давлении имеют концентрацию порядка 10^{19} *частица/см*^{3}. Это означает, что в среднем в газе расстояния между атомами в 10 раз больше, чем в жидкости.

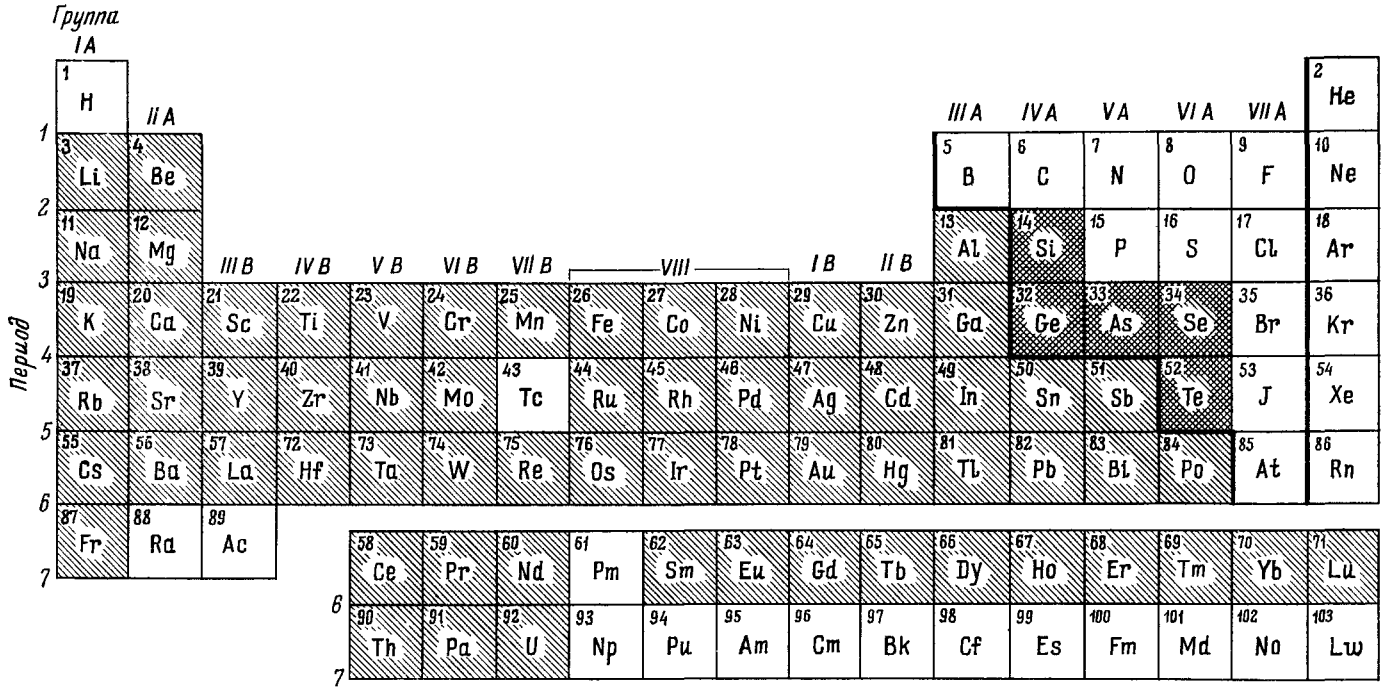

Рис. 1. Большинство элементов — металлы, находящиеся при нормальных давлениях в твердом состоянии (клетки с одинарной штриховкой). Клетками с двойной штриховкой обозначены те элементы, которые становятся металлами только в расплавленном состоянии. Некоторые другие элементы (включая водород, фосфор, углерод и бор) могут превращаться в металлы при высоких давлениях. Для каждого элемента указаны химический символ и атомный номер (число положительных зарядов в его ядре или число связанных электронов).

Тот факт, что расстояния между атомами газа много больше атомных диаметров (величина которых порядка нескольких ангстрем), является основой успеха кинетической теории газов.

Кристаллические твердые вещества являются полной противоположностью газам. Мы теперь знаем, что многие свойства твердых тел прекрасно описываются с помощью квантовой механики. Свойство твердых веществ кристаллизоваться в правильные решетки послужило основой

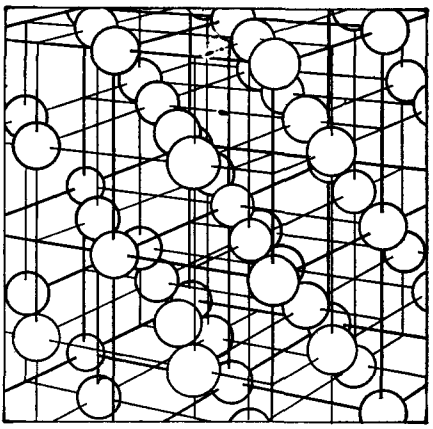

Рис. 2. Твердый металл характеризуется правильной трехмерной кристаллической решеткой. Изображенный на рисунке металл обладает гранецентрированной кубической структурой, где ионы в среднем располагаются в углах куба и в центре каждой грани. В большинстве твердых металлов пространство между ионами заполнено «свободными» электронами (фон вне кружков).

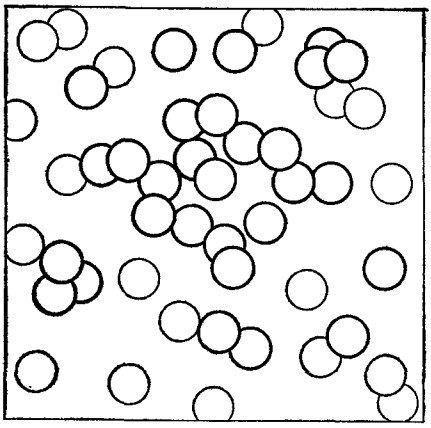

Рис. 3. В жидком металле, в противоположность твердому, не наблюдается микроскопического упорядочения. Ионы не располагаются около фиксированных точек пространства, а движутся, на первый взгляд, хаотическим образом, подвергаясь лишь действию мощных межатомных сил. Как и в случае твердого металла, пространство между ионами заполнено свободными электронами (фон вне кружков).

при создании теории твердого состояния; периодичность атомной конфигурации, пожалуй, более чем что-либо другое, дала возможность необычайно успешно развить за последние десятилетия физику твердого тела.

По сравнению с кинетической теорией газов и с современной теорией твердого тела теория жидкого состояния все еще находится в младенческом состоянии. Здесь нет упрощающих моментов, сравнимых с теми, которые вытекают либо из относительной разреженности атомов в газе, либо из периодичности расположения атомов в твердом теле. Поэтому-то жидкие металлы и представляют интерес во многих отношениях. Они ставят перед физиками нерешенную еще проблему: как описать плотные неупорядоченные системы и каково поведение «свободных» электронов в этих системах.

Чтобы четко увидеть сложность первой из этих проблем, рассмотрим следующий аналог жидкого состояния. Предположим, что все жители Земли (в количестве около трех миллиардов) должны собраться на плоском квадратном участке, сторона которого равна 25 милям. Как это ни удивительно, но оказывается, что в среднем каждый человек находился бы на расстоянии вытянутой руки от своего ближайшего соседа. Каждому человеку дано одно указание: двигаться непрерывно, по возможности

быстро, в произвольном направлении. Очевидно, что в результате образуется хаос. Люди будут вертеться вокруг в ажиотаже, пытаясь (но безуспешно) избежать столкновений друг с другом. Эта картина, за исключением отсутствия третьего измерения, приближенно напоминает хаотическое движение большого числа атомов в жидкости. Как же можно анализировать такое движение?

Начнем с воображаемой фотографии жидкости, на которой все атомы остановились в определенных точках пространства. Положение каждой такой точки характеризуется вектором **r**. Все векторы имеют начало в некоторой произвольной точке пространства (рис. 4). Конкретизируя

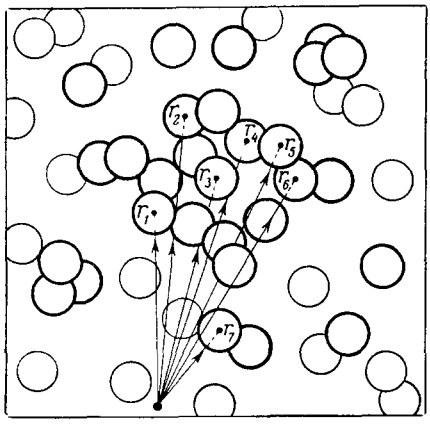

Рис. 4. Воображаемый снимок мгновенной атомной структуры жидкого металла. Положения ионов отсчитываются от произвольно фиксированной точки пространства. Векторы обозначаются $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$ и т. д. Совокупность векторов в данный момент образует одну из конфигураций системы.

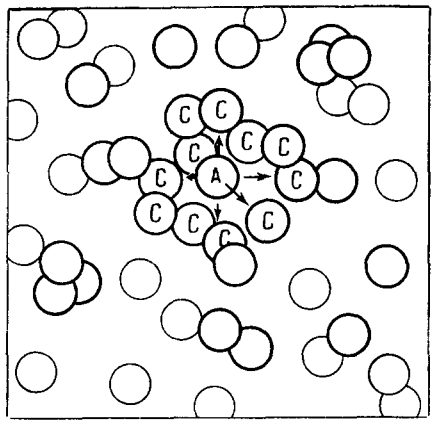

Рис. 5. Соседние ионы в жидком металле образуют «клетку», в центре которой быстро колеблется центральный ион. Частота колебаний так высока, что ион может 10^{13} раз в секунду изменить свое положение. Только около 10% этих попыток приводят к смещению иона.

значения всех этих векторов, мы приходим к определенной конфигурации системы. Рассматривая картину в разные моменты времени, мы отмечаем, что тепловое движение атомов приводит к тому, что их положения все время флуктуируют. С какой скоростью движутся атомы?

Из элементарных рассуждений с использованием выражения для кинетической энергии атома следует, что средняя скорость атома в жидкости равна приближенно 1000 *м/сек*. Как указывалось выше, это движение не является равномерным и прямолинейным в силу наличия соседних атомов. Каждый атом (или ион в случае жидкого металла) движется в «клетке», образованной его ближайшими соседями. Перемещение каждой частицы в некотором роде подобно гармоническому осциллятору, центр которого (в нашем случае центр «клетки») находится в движении (рис. 5).

Мы можем легко оценить размеры клетки; ее объем должен приближенно равняться среднему объему, занимаемому атомом в жидкости. Его легко вычислить, зная массу атома, плотность жидкости и число Авогадро (число молекул в грамм-молекуле жидкости). При плотностях металлов радиус клетки равен примерно одному или двум ангстремам. Это означает, что атомы можно рассматривать осциллирующими в «клетке» с частотой около 10^{13} *гц*. Таким образом, за каждую секунду атом совершает 10^{13} попыток изменить свое положение.

Из таких рассуждений следуют по крайней мере два существенных вывода. Первый связан с принципом, используемым при вычислениях свойств жидкостей, включающих и жидкие металлы. Предположим, что мы проводим измерения какого-либо характеристического свойства жидкого металла, например, его электрического сопротивления. Измерение сопротивления образца обычно производится в течение макроскопического времени (скажем, порядка секунд). По сравнению с периодом атомных осцилляций (около 10^{-13} *сек*) эти измерения занимают невероятно большой промежуток времени, в течение которого жидкость проходит через очень большое количество различных конфигураций. В результате движение ионов в жидкости усредняется, и именно это «усреднение по конфигурациям» позволило добиться успеха в изучении жидкого состояния.

Второе следствие, обусловленное большой скоростью атомного движения в жидкости, заключается в тенденции соседних атомов (т. е. атомов, образующих «клетку») двигаться или диффундировать. В жидкостях действительно наблюдаются крупномасштабные движения атомов, в то время как в твердых телах такие движения (не говоря о наблюдениях в течении огромного промежутка времени) подавлены связями в решетке.

Хотя заключенный в «клетку» ион имеет около 10^{13} шансов в секунду изменить свое положение, из экспериментов по дифракции нейтронов в жидкостях мы знаем, что перемещение иона происходит примерно лишь один раз из десяти попыток. Это означает, что в течение короткого отрезка времени (порядка 10^{-13} *сек*) ионы фактически локализованы около некоторых фиксированных положений, вблизи которых они совершают несколько колебаний, прежде чем перейти в другое положение. В рамках такой временно́й шкалы можно фактически говорить о некоторой геометрической структуре жидкости. Эта структура не является регулярной в том же смысле, как это можно сказать о кристалле, но английский физик Дж. Д. Бернал (см. статью «Структура жидкостей» в «Scientific American» за август 1960 г.) показал, что во множестве геометрических конфигураций ионов можно заметить определенный порядок. Однако картина, отвечающая наблюдению за более длительный отрезок времени, представляет собой атомный хаос.

Неупорядоченное движение атомов в объеме жидкости является одним из требований кинетической теории, к которой мы снова обращаемся. Одним из положений этой теории служит концепция «средней длины свободного пробега», впервые введенная Рудольфом Клаузиусом в 1857 г. с целью описания среднего расстояния, проходимого атомом между столкновениями друг с другом (рис. 6). В газе соударение атомов рассматривалось как упругий процесс, напоминающий соударение двух бильярдных шаров (конечно, в трехмерном пространстве). Средняя длина свободного пробега атома в газе при нормальном давлении составляет несколько сотен ангстрем. В жидкости эта длина составляет лишь несколько ангстрем. Для атомов, всегда находящихся близко друг от друга, само понятие средней длины свободного пробега несколько теряет свой смысл. Эта концепция, однако, дает нам возможность провести сравнение простых свойств жидких металлов и обычных непроводящих «классических» жидкостей.

Другой важный параметр кинетической теории — концентрация и средняя квадратичная скорость атомов. Концентрация, как мы видели, мало изменяется при переходе от одной жидкости к другой (и является примерно постоянной для конденсированного состояния в целом). Среднюю квадратичную скорость можно оценить по внутренней энергии атомов, и она зависит в основном от атомной массы и от температуры. Таким образом, мы приходим к необходимости вычисления средней длины сво-

бодного пробега атома — величины, которая, по определению, зависит от природы атомных соударений.

При соударении атомов между ними действуют значительные силы; обычно эти силы выражаются через потенциальную энергию. Для жидкостей, атомы которых обладают схожими потенциальными энергиями и близкими плотностями, можно ожидать близости средних длин свободного пробега. Как отмечалось выше, это является одним из возможных и удобным исходным положением для сравнения свойств жидких металлов и других жидкостей. Однако для дальнейшего продвижения вперед необходимо более глубокое изучение межатомных или межионных сил и их влияния на макроскопические свойства.

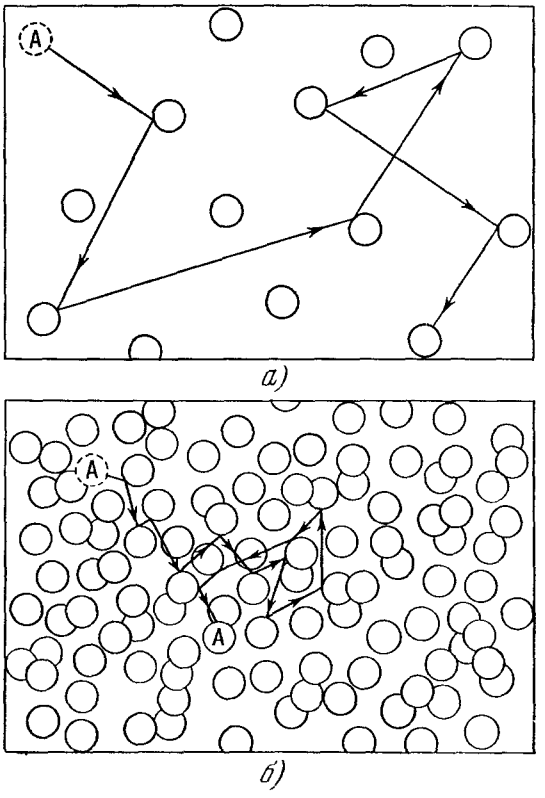

Рис. 6. Понятие средней длины свободного пробега используется в кинетической теории для описания среднего расстояния, проходимого атомами между столкновениями друг с другом. В газе (*а*) средняя длина свободного пробега может достигать нескольких сотен ангстрем, т. е. быть много больше размера самого атома. В жидкости (*б*) средняя длина свободного пробега равна лишь нескольким ангстремам, т. е. она сравнима с атомным размером.

Одно из проявлений таких сил — наличие в жидкости «средней структуры», т. е. такого свойства жидкости, которое в статистическом смысле отражает среднее распределение атомов, измеренное в макроскопическом масштабе времени. Если мы вернемся опять к воображаемой толпе людей, собранной в квадрате со стороной в 25 миль, то можно задать два вопроса. Первый: какова средняя заполненность каждого квадратного метра? И второй вопрос: какова заполненность данного квадратного метра, измеряемая всегда на определенном расстоянии от заданного лица? Ответом на первый вопрос служит просто средняя плотность людей (примерно 1 человек на квадратный метр). Ответ на второй вопрос (распространенный также на реальную жидкость) более сложен и более интересен.

Определение средней конфигурации атомов в жидком состоянии — весьма трудная проблема в статистической механике. С другой стороны, физическую сторону вопроса легко разгадать. Для многих жидких систем суммарную силу, действующую на атом, можно просто рассматривать как сумму всех возможных сил, проистекающих от присутствия как ближайших, так и удаленных соседей. Динамика данной жидкости контролируется этими силами и законами статистической механики. Одним из популярных и очень наглядных методов изучения структуры

классической жидкости является моделирование с помощью вычислительных машин. При этом программирование ведется для небольшого количества частиц, помещенных в ящик; задается действующая между

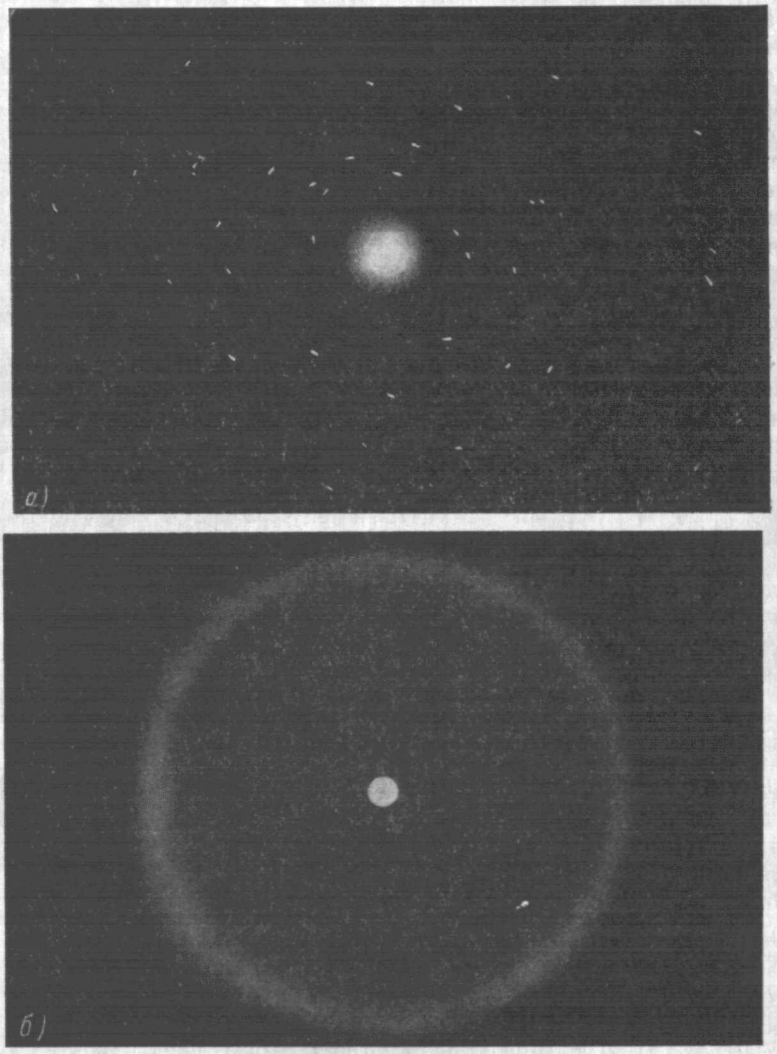

Рис. 7. Рентгенографические дифракционные снимки, полученные на образце галлия при температурах чуть ниже точки плавления (*а*) и чуть выше точки плавления (*б*). Периодическая кристаллическая структура твердого металла приводит к появлению на рентгенограмме симметричной конфигурации пятен. Такое характерное расположение пятен исчезает при переходе из твердой фазы в жидкую. Вместо этого возникает диффузное кольцо, указывающее на среднюю сферическую симметрию жидкости. Анализируя распределение интенсивности можно получить данные о средней структуре жидкого металла. (Фотографии получены Б. Баттерманом из Материаловедческого центра Корнелльского университета.)

ними сила, после чего развитие системы во времени рассматривается с точки зрения законов простой ньютоновской механики. Могут быть вычислены положения и скорости частиц для любой стадии. В частности, машине можно дать задание вычислить вероятность (среднюю по конфигурациям) нахождения данной частицы на заданном расстоянии от другой.

Эта вероятность описывается с помощью радиальной функции распределения $g(\mathbf{r})$. Эта функция позволяет построить нечто вроде контурной карты для плотности частиц, расположенных вокруг частицы.

Радиальная функция распределения очень важна в микроскопической теории жидкостей и в теориях электронных состояний в жидких металлах. Она четко отражает усредненную структурную конфигурацию атомов и, в конечном счете, силы, действующие между ними. Возникает естественный вопрос: существует ли метод экспериментального исследования структуры жидкостей и жидких металлов? Если такой метод существует, то появляется возможность, опираясь на эксперимент, объяснить природу атомных сил. Ответ, конечно, положителен. Методы дифракции рентгеновских лучей, используемые почти 50 лет, применяются удивительно успешно при изучении вещества и, особенно, при определении структуры кристаллических твердых тел. Длины волн рентгеновских лучей по порядку величины равны нескольким ангстремам. В связи с тем, что межатомные расстояния в твердых телах такого же порядка, рентгеновские лучи сильно и характерно рассеиваются на атомах, расположенных в узлах кристаллической решетки. Мы не будем вдаваться в подробности отдельных механизмов рассеяния рентгеновских лучей и ограничимся лишь тем, что рентгеновские лучи рассеиваются на атомных электронах. При дифракции на твердых телах возникает характерная симметричная картина пятен (рис. 7, *а*).

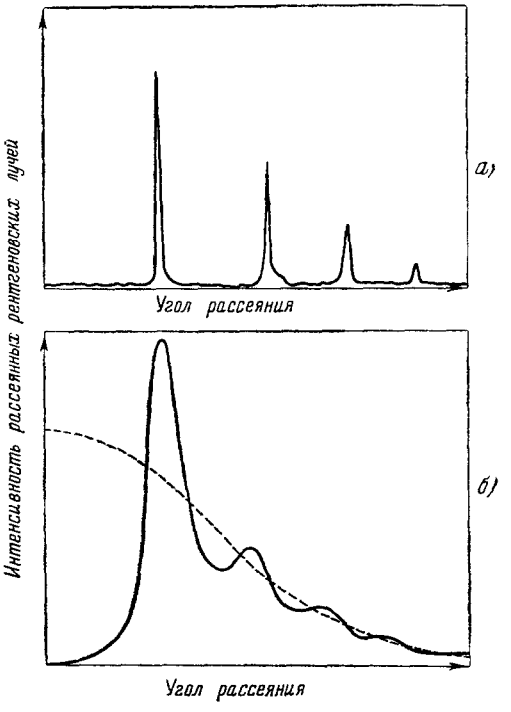

Рис. 8. Распределение интенсивности рассеянных рентгеновских лучей. Для твердого тела — в направлении вдоль линии пятен, выходящих из центра возникающей на снимке картины (*а*), а для жидкости — вдоль любого радиуса (*б*). Сглаженные пики дифракционной картины в жидкости соответствуют острым пикам на графике для твердого металла. Основной пик для жидкого металла соответствует светлому кольцу на рентгенограмме (рис. 7, *б*). Штриховая линия отражает распределение электронов в атомах. Данные о структуре образца получаются в результате сравнения сплошной кривой со штриховой.

Рентгеновские лучи в жидкости также сильно дифрагируют; однако возникающая на снимке картина радикально отличается от картины, получаемой для твердого тела. За макроскопическое время, потребное для получения снимка, атомы в жидкости многократно изменят свое положение; полученный снимок поэтому соответствует среднему состоянию системы. Вместе с тем «средние» свойства жидкости явно не зависят от выбора направления. Система сферически-симметрична, и эта сферическая симметрия отражается на рентгенографическом снимке (рис. 7, *б*).

Распределение интенсивности такого типа может быть построено (в зависимости от угла отклонения) для твердого тела — вдоль линии пятен от центра, а для жидкости — вдоль любого радиуса (рис. 8). При

сравнении этих графиков легко видеть, что пики на дифракционной картине для жидкости в некотором смысле являются «остатком» пятен, наблюдаемых в твердом теле. При этом средняя интерференционная картина рентгеновских лучей, рассеянных в жидкости, очень сильно зависит от расстояния между рассеивающими центрами. Эта важная зависимость была впервые отмечена в 1915 г. Питером Дебаем.

В связи с тем, что рентгеновские лучи рассеиваются на электронах, снимок должен отражать каким-либо образом распределение электронов как в самих атомах, так и между ними. Предположим, что имеются две гипотетические жидкости с одинаковыми межатомными силами. Из сказанного выше ясно, что при одинаковых температурах средняя структура обеих жидкостей будет также одинакова. Допустим теперь, что атомы обеих жидкостей обладают различными электронными конфигурациями. Тогда, очевидно, различна и их способность рассеивать рентгеновские лучи, и соответствующие рентгенографические снимки не должны быть одинаковыми. Каждый снимок содержит в себе информацию о структуре жидкости и сведения о распределении электронов. В действительности результирующая картина является простой комбинацией этих двух фактов. Из квантовомеханических соображений мы можем фактически вычислить распределение электронов и, сравнивая результаты вычислений с экспериментом, можем определить структуру жидкости. Для изучения структуры жидкости можно использовать также дифракцию медленных нейтронов. Недавние результаты, полученные с помощью обоих методов — рентгеновских и нейтронных,— находятся в полном согласии друг с другом.

Информация о средней структуре жидкости, содержащаяся в дифракционных снимках, связана, по существу, с радиальной функцией распределения простым математическим преобразованием. Вследствие этого при наличии достаточной экспериментальной информации можно численно определить эту функцию. И, наконец, из законов статистической механики мы можем построить приближенные уравнения, связывающие функцию $g(\mathbf{r})$ с силами, действующими между частицами.

Данные о межатомных и межионных силах (и об их потенциалах) можно (лишь после сложных численных расчетов) извлечь из самих дифракционных данных.

Хотя вопрос о связи между функцией $g(\mathbf{r})$ и силами еще не полностью выяснен теоретически, потенциальные кривые, полученные из экспериментальных данных, не отличаются существенным образом от теоретических. Одна из таких экспериментальных потенциальных кривых, относящаяся к случаю жидкого натрия, изображена на рис. 9. Обратим внимание на ее удивительные свойства, бросающиеся в глаза при сравнении ее с потенциальной кривой для жидкого аргона, изображенной на том же рисунке. Обе кривые аналогичны: обе круто растут при уменьшении расстояний между частицами. Для потенциала аргон-аргон физическая природа этой области (соответствующей сильному отталкиванию) хорошо известна. Аргон является инертным элементом и его атомы имеют «замкнутую» электронную оболочку (рис. 10). Внешняя оболочка такого атома, в отличие от атома металла, заполнена и не может пополняться электронами. Предположим, однако, что мы пытаемся насильственно сблизить нейтральные атомы аргона, так что наружные оболочки вынуждены перекрыться. Согласно принципу Паули, оболочки (которые заполнены) не могут принять электроны, которые мы пытаемся насильно внедрить. Неизбежно электронам остается лишь попытаться найти разрешенные незаполненные состояния, конечно, с более высокими энергиями. Другими

словами, насильственное перекрытие заполненных электронных оболочек требует большой затраты энергии, и результирующее взаимодействие отвечает сильному отталкиванию. В рамках понятия о потенциале мы можем сказать, что когда расстояние между атомами уменьшается

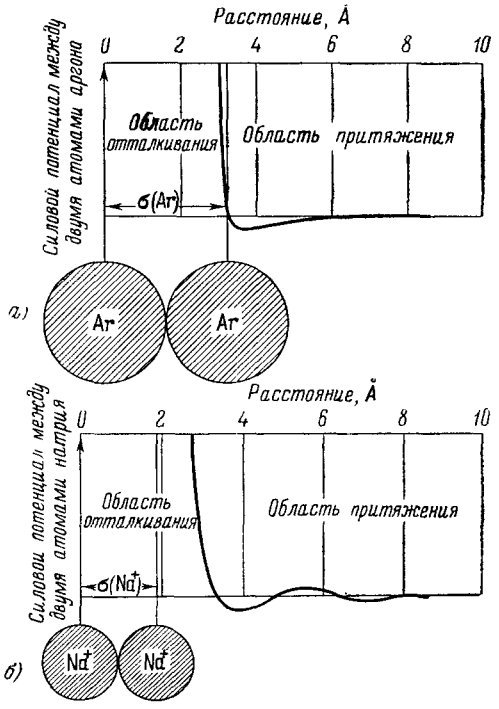

Рис. 9. Кривые потенциальной энергии для двух нейтральных атомов аргона (*а*) и двух положительно заряженных ионов натрия (*б*). Когда частицы расположены близко друг к другу, обе кривые резко растут, что соответствует сильному отталкиванию. Для жидкого аргона, являющегося «классической» жидкостью, расположение области крутого возрастания потенциальной энергии равняется примерно наименьшему расстоянию между атомами. В случае жидкого металла натрия область отталкивания расположена от центра поля на расстоянии, большем диаметра иона. При увеличении расстояния между ионами потенциальные функции для обеих жидкостей имеют небольшие области притяжения.

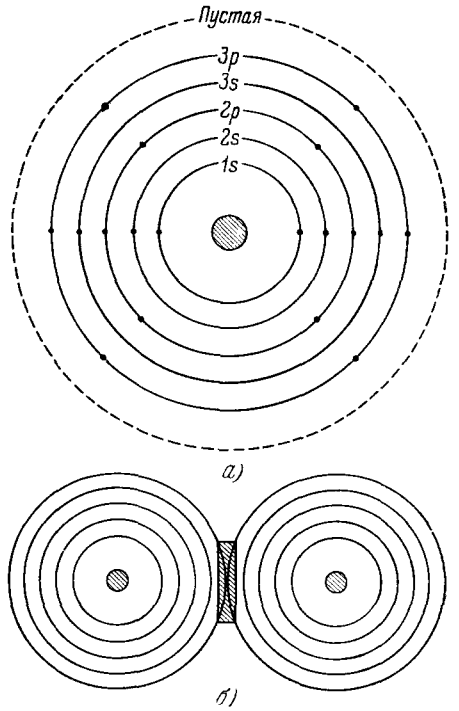

Рис. 10. В жидком аргоне область резкого возрастания потенциальной энергии обусловлена тем, что атомы аргона имеют заполненные электронные оболочки (*а*). Оболочки обозначены в соответствии со спектрографической терминологией. Когда два таких атома сближают и при этом их заполненные наружные оболочки вынуждены перекрываться (*б*), эти оболочки не могут увеличивать число своих электронов. Поэтому электрон «ищет» разряженные пустые состояния с большими энергиями. В результате появляется сильное отталкивание, напоминающее эффект, возникающий при соударении двух упругих шаров.

до характерных атомных размеров, потенциальная энергия круто возрастает, что напоминает эффект, возникающий при соударении двух жестких упругих шаров.

При больших расстояниях между частицами, как оказывается, сила, действующая между двумя атомами аргона, является силой притяжения. Причина этого также хорошо известна: заряды в одном из атомов влияют на заряды другого атома. Это приводит к отдалению центров положительных зарядов (ядер) от центров отрицательных зарядов (электронов), которые в нейтральных изолированных атомах совпадают. Близко расположенные друг к другу заряды, однако, образуют электрический диполь, а два

диполя (такие, какие возникают для пары атомов) могут взаимно притягиваться. Элементарные рассмотрения взаимодействия «флуктуационных диполей» объясняют дальнодействующую часть классической кривой потенциальной энергии для аргона. Снова подчеркнем, что короткодействующая часть кривой невероятно крута.

Итак, из рис. 9 ясно, что атомы аргона очень плохо «проникают» друг в друга, а их взаимное притяжение при больших расстояниях слабо. Отсюда следует, что физически оправдано часто используемое в кинетической теории приближение, когда атомы заменяются твердыми шарами.

Очевидно, что кривая потенциальной энергии для ион-ионного взаимодействия в металле сходна по форме с кривой потенциальной энергии для взаимодействия нейтральных атомов в классической жидкости. Но почему это так? Для того чтобы ответить на этот вопрос, мы должны более подробно рассмотреть металлическое состояние. Какое именно характерное свойство металлов отличает их от других состояний вещества? Это свойство, конечно, заключается в том, что внешние валентные электроны атомов металлов почти полностью коллективизированы, когда эти атомы находятся в конденсированном состоянии. Другими словами, все первоначально слабо связанные валентные электроны в каком-то смысле принадлежат всем ионам. Более того, мы знаем, что на распределение электронов в некоторых металлах почти не влияет как межэлектронное взаимодействие, так и взаимодействие между электронами и положительными ионами. Такие металлы часто называют «металлами с почти свободными электронами». Поскольку из эксперимента известно, что плотность жидких металлов только на несколько процентов отличается от плотности твердых тел, не было бы неразумным предположить, что распределение электронов в жидком металле не отличается существенным образом от их распределения в твердом теле. Хотя такое предположение трудно обосновать теоретически, недавно было получено некоторое подтверждение его при исследовании рентгеновского излучения, возбуждаемого в твердых и жидких металлах.

Одна из основных проблем, стоящих теперь перед нами,— выяснение природы сил, действующих между двумя положительно заряженными ионами в присутствии макроскопически однородных электронов проводимости с высокой концентрацией. Выяснить этот вопрос детально весьма трудно, но выяснить физическую картину не сложно. Электроны представляют собой очень легкие заряженные частицы; они очень подвижны и легко реагируют на приложенные силы, такие как силы, вызванные электрическими полями. Из классической электростатики мы знаем, что под действием поля в нейтральной системе происходит поляризация или разделение зарядов. Поляризация зарядов в среде вносит вклад в диэлектрическую постоянную.

И в самом деле, при гипотетической ситуации, когда все заряды лишены возможности двигаться или реагировать на приложенное поле, мы должны ожидать, что диэлектрическая постоянная, так же как в вакууме, равна единице. Мы знаем также, что внутри среды приложенное поле меняется в силу наличия диэлектрической постоянной, которая в случае непрерывных однородных сред является фактически почти истинной постоянной. В металле, однако, это не имеет места. Рассмотрим поле вокруг положительного заряда q иона, которое в отсутствие какого-либо электронного газа (или в присутствии «замороженного» электронного газа) приводит по закону Кулона к потенциальной энергии, равной $-qe/r$, где e — заряд электрона и r — расстояние между электроном

и ионом (рис. 11, *а*). Вводя электроны (или «размораживая» их, если они уже присутствуют) приходим к следующей ситуации. Электроны, находящиеся вблизи заряда, активно с ним взаимодействуют и скапливаются около него. При этом они вносят свой собственный отрицательный заряд в область около потенциального центра, так что более удаленные электроны взаимодействуют с ослабевшим положительным зарядом уже менее активно. В результате, в стабильном состоянии системы, вокруг иона возникает неоднородное распределение отрицательного электронного заряда (рис. 11, *б*). Это приводит к тому, что «диэлектрическая постоянная» в такой среде не является, по существу, постоянной.

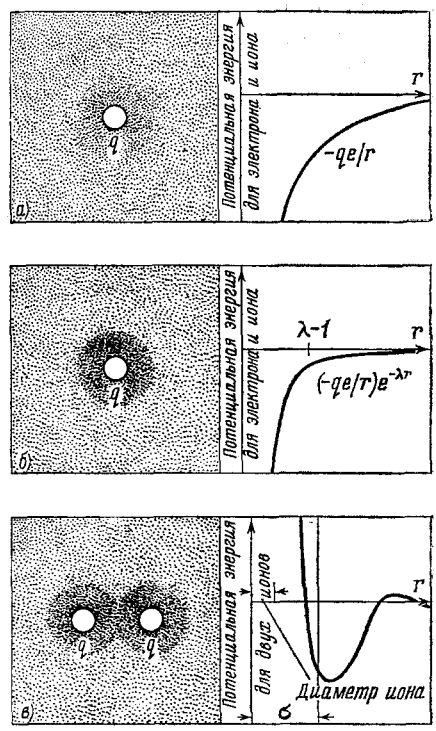

Рис. 11. В жидком натрии существование области резкого возрастания потенциальной энергии обусловлено неоднородным распределением «свободных» электронов вокруг двух соседних ионов. Такие электронные «облака» состоят из электронов, оторвавшихся от внешних валентных оболочек атомов. В левой части рисунка *а*) изображен положительный ион с зарядом q внутри «замороженного» распределения электронов. Такая картина возникает в поле потенциала, изображенного в правой части рисунка *а*). В левой части рисунка *б*) изображен тот же заряд внутри «размороженного» распределения электронов, свободно реагирующих на действие потенциала. Электронный заряд скапливается вокруг заряда q, вызывая неоднородное поле потенциала, описываемое кривой справа. В левой части рисунка *в*) изображены два соседних иона вместе с взаимодействующими электронными облаками. На соответствующей потенциальной кривой (справа) видно, что взаимодействие этих облаков аналогично взаимодействию жестко фиксированных электронных оболочек нейтральных атомов.

Теперь сосредоточим наше внимание на одном из ионов. Ион окружен слоем электронов. Приблизим второй ион. Он также будет стремиться притянуть к себе электроны, и при определении сил, действующих между этими ионами, мы должны принять во внимание взаимодействие двух положительных ионов с их «свитами» отрицательных зарядов (рис. 11, *в*). Хотя мы не можем продолжать аналогию слишком далеко, очень полезно рассмотреть этот процесс опять с точки зрения взаимодействия атома с электронами, находящимися на атомных оболочках, а не со свободными электронами. Мы уже видели, что такое взаимодействие приводит к крутому спаду потенциальной энергии между атомами в классической жидкости. Аналогичные выводы можно сделать и для случая ионов, окруженных электронными облаками. Более того, при определенных условиях возникает область притяжения (область отрицательной энергии).

Полная сумма равна теперь ионионному потенциалу с внутренней зоной, отвечающей отталкиванию, и наружной зоной, которая для некоторых металлов отвечает притяжению. Ясно, однако, что часть потенциала, соответствующая притяжению, связана в основном с наружным электронным зарядом и совсем не обязательно определяется оставшейся внутренней замкнутой электронной оболочкой самого иона. Такое утверждение правомочно по двум причинам. Во-первых, при

достаточно высоких концентрациях ионов (или при малых расстояниях между ними) мы должны в конечном счете рассмотреть эту область притяжения, аналогично тому как это было сделано в случае потенцала между атомами аргона. Но при нормальных концентрациях в металлах с почти свободными электронами крутая часть потенциальной кривой связана с электронами проводимости. Во-вторых, существуют металлы, такие как переходные металлы, расположенные в центре периодической системы, которые имеют два основных «класса» электронных состояний: 1) состояние, в котором электроны размещены по всему образцу и которое, по существу, аналогично описанной выше физической картине; 2) те состояния, которые хотя и не точно подобны, но все же аналогичны электронным состояниям в атоме. Здесь электроны группируются вокруг ионов в большей степени, чем свободные электроны. Для таких металлов оказывается, что ион-ионный потенциал снова подавляется эквивалентным взаимодействием между электронами, находящимися на оболочках атома. Потенциальная кривая в этом случае аналогична кривой в случае взаимодействий между атомами аргона.

Для металлов с почти свободными электронами, однако, область отталкивания почти на ангстрем шире, чем размеры внешних «твердых» сфер, соответствующих размерам электронных оболочек. Это связано с наличием электронного заряда вокруг положительного иона. Типичная протяженность такой области электронного заряда порядка ангстрема, так что эффективный размер иона с окружающими его экранирующими электронами в жидком металле близок к размеру свободного атома металла, окруженного оболочками валентных электронов.

На основании вышесказанного можно прийти к следующему важному заключению. Поскольку размеры атомов в периодической системе элементов не отличаются существенным образом друг от друга, соответствующие вероятности их столкновений примерно одинаковы. Отсюда следует, что длина свободного пробега, используемая в кинетической теории, должна очень мало меняться при переходе от классических непроводящих жидкостей к жидким металлам. Более того, после учета разницы атомных масс и температуры основные характерные для всех жидкостей свойства (такие, как вязкость, поверхностное натяжение и диффузия) должны быть примерно одинаковы. Это зачастую и имеет место, и в отношении этих свойств жидкие металлы не являются аномальными. Радикальное отличие жидких металлов от других жидкостей связано с такими свойствами, как теплопроводность, электропроводность, оптическая отражательная способность и сжимаемость. Эти свойства однозначно связаны со специфическими металлическими свойствами жидкого металла.

Чем, кроме очевидного изменения состояния, отличаются жидкие металлы от твердых? Подробный ответ зависит, естественно, от того, какие рассматриваются свойства, но, по общему впечатлению, различия невелики. Возьмем для примера изменение электросопротивления. При плавлении сопротивление металлического галлия увеличивается примерно вдвое, что не так уж много. В случае ртути и натрия изменения почти такие же.

Далее, электрический ток в металлах переносится в основном оторванными электронами; они двигаются под влиянием приложенных электромагнитных сил или температурных градиентов. Если на пути электронов не возникает никаких препятствий, то сопротивление их течению будет равно нулю. Но на самом деле это не имеет места, ибо электроны должны пробивать себе путь через плотные скопления ионов, электрические поля которых рассеивают и отклоняют электроны. В жидком металле электроны

претерпевают столкновения с ионами; на основе нашего опыта, связанного с кинетической теорией, разумно попробовать описать рассеяние электронов с помощью понятия о длине свободного пробега. Напрашивается очевидное интуитивное предположение, заключающееся в том, что расстояние между следующими друг за другом соударениями электрона должно быть примерно равно расстоянию между центрами рассеяния, т. е. порядка 2—3 Å. Для многих металлов, однако, это не так, и длина свободного пробега электрона, оцениваемая из сопротивления металла, значительно больше.

Вспоминая историю физики металлов, видим, что такие трудности возникают не первый раз. Точно такая же проблема стояла перед физиками 20-х годов, когда они пытались объяснить сопротивление твердых

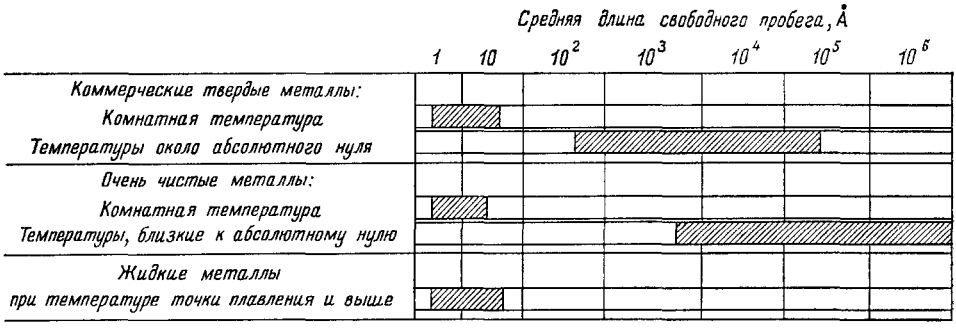

Рис. 12. Средняя длина свободного пробега электронов в твердых и жидких металлах. При высоких температурах сопротивление в чистых металлах определяется длиной свободного пробега, обусловленной ионными колебаниями. При низких температурах роль ионных колебаний мала и сопротивление вызвано другими неоднородностями (дефектами, примесями). В жидких металлах электроны рассеиваются на неупорядоченной системе ионов. При этом вблизи точки плавления жидкие и твердые металлы обладают сопоставимой способностью рассеивать электроны прводимости.

металлов. Если бы в те времена можно было получать идеальные металлические кристаллы и очень низкие температуры, то были бы открыты длины свободного пробега в 10 миллионов раз превышающие постоянную решетки! Эта проблема была, в конце концов, решена с помощью применения волновой механики к электронам. Согласно волновой механике электроны, рассматриваемые как волны, вообще не рассеиваются на атомах, расположенных в узлах идеальной кристаллической решетки твердого тела. Электронные волны слегка лишь рассеиваются на ионах в некоторых жидких металлах. В этой связи очень наглядно сравнить длины свободного пробега электронов в твердых и жидких металлах (рис. 12).

При высоких температурах отклонение от идеальности (в форме ионных колебаний, возрастающих с температурой) служит основной причиной сопротивления кристаллических металлов, идеальных во всех других отношениях. При низких температурах колебания ионов уменьшаются и другие неоднородности (такие, как примеси или кристаллические дефекты) начинают определять сопротивление. Это обстоятельство объясняет тот факт, что металлы различной чистоты имеют примерно одинаковое сопротивление при комнатной температуре, но их низкотемпературные сопротивления могут различаться на много порядков величины.

В жидком металле электроны рассеиваются на беспорядочно расположенных ионах. Однако оказалось, что вблизи точки плавления способности как твердых, так и жидких металлов отклонять электронные волны сравнимы (правда, жидкие металлы опережают твердые примерно вдвое).

Более того, теперь физики начинают понимать не только причину того, почему жидкие металлы вообще являются проводниками, но также почему они являются такими хорошими проводниками. В течение последних нескольких лет Дж. Займан из Бристольского университета развил относительно простую теорию сопротивления жидких металлов, используя лишь среднюю структуру ионов (доступную экспериментальному определению) и учитывая рассеяние электронов на отдельных ионах (известное из физики твердых металлов). Его подход был необычайно успешен и вдохновил других на развитие и распространение его основных идей.

Новым и интересным направлением является изучение изменения процессов переноса в жидких металлах и сплавах при разделении фаз. Мы знаем, что обычно металл затвердевает при его охлаждении ниже точки плавления. Мы знаем также, что некоторые смеси металлов полностью смешиваются выше определенной температуры и не поддаются смешиванию ниже этой температуры. Вблизи точек таких переходов ионы должны начать проявлять в своем движении «критические флуктуации», отражающие приближение фазового превращения. В результате процессы переноса также должны меняться характерным образом. Изучение таких «критических явлений» в жидких металлах оказывается весьма интересным.

При объяснении процессов переноса проявляется глубокое различие между металлическими и жидкими свойствами. Жидкостные свойства могут вполне успешно рассматриваться с помощью методов классической физики. Для объяснения металлических свойств, наоборот, необходима квантовая теория. Это справедливо даже для тех металлов, у которых длина свободного пробега электронов оказывается равной как раз 2—3 Å. Кстати, вопрос о природе и распределении электронных состояний в системе с сильным рассеянием относится к числу проблем, привлекающих большое внимание теоретиков.

Твердые металлы, как и жидкие, очень плохо сжимаемы по той причине, что для уменьшения объема в обоих случаях нужно набить «свободные» электроны в меньшее пространство. Электроны сопротивляются такому уплотнению, поскольку скопление большого их количества в ограниченном объеме приводит к существенному увеличению кинетической энергии, которая возрастает с увеличением плотности. Жидкие металлы значительно хуже сжимаемы, чем другие жидкости. Из этого факта непосредственно следует, что скорость звука в жидких металлах обычно выше, чем в других жидкостях.

В твердых металлах могут возникать довольно высокие напряжения сдвига. Жидкие металлы, как и другие жидкости, неспособны оказывать сопротивление статическим сдвигам. Имеется, однако, одно интересное исключение. А именно, некоторые ультразвуковые волны очень высокой частоты могут распространяться в жидких металлах как сдвиговые возмущения. Сдвиговые волны в твердых телах распространяются с легкостью; в некотором смысле наблюдение сдвиговых волн в жидких металлах указывает на существование мгновенной структуры «твердотельного» типа в распределении атомов. Это в свою очередь связано с ион-ионными силами, а следовательно, частично и с электронами.

Что касается тепловых свойств, то уже более столетия известно, что теплопроводность вещества пропорциональна его электропроводности и температуре. Изменение проводимости (величины, обратной сопротивлению) при плавлении мало, и это же должно иметь место для теплопроводности жидкого металла. Свободные электроны переносят большую часть теплового потока; поэтому жидкие металлы имеют более высокую тепло-

проводность, чем жидкости-изоляторы. Более того, некоторые жидкие металлы соединяют значительную теплопроводность с высокой теплоемкостью. Эти особые свойства дают возможность использовать жидкие металлы в теплотехнике в качестве материалов, которые эффективно переносят тепло между теплообменными устройствами. Возможно, наиболее подробно изученными среди жидких металлов являются натрий и калий. Они обладают достаточно низкими точками плавления и применялись либо отдельно, либо в виде сплавов для отвода тепла в ядерных реакторах.

В настоящей статье были рассмотрены простые одноатомные жидкие металлы. Существуют более сложные системы, такие как жидкий теллур и жидкий селен, в которых, по-видимому, ионы собираются в сгустки, а иногда и в кольца. К настоящему времени огромное количество данных существует и о сплавах. Постепенно возникает понимание их свойств как с точки зрения многокомпонентных жидкостей, а также как части общей проблемы о поведении электронов в плотных неупорядоченных системах. Подобно чистым жидким металлам, сложные жидкие металлические системы требуют внимания как теоретиков, так и экспериментаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. A Discussion on the Theory of Liquids (under the Madership of N. F. Mott), Proc. Roy. Soc. **A215** (No. 1120), 1 (1952).
2. J. O. Hirschfelder, Ch. F. Curtiss, R. B. Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids, J. Wiley and Sons, Inc., 1954.
3. Liquid Metals and Solidification: A Seminar Held during the 39th National Metal Congress and Exposition (Chicago, November 2-8, 1957), American Society for Metals, 1958.
4. A. I. Gubanov, Quantum Electron Theory of Amorphous Conductors, Consultants Bureau, 1965.
5. Proc. of the Intern. Conference on the Properties of Liquid Metals, (Brookhaven, 1966), Adv. in Phys. **16** (62/64), 147 (1967).
6. N. H. March, Liquid Metals, Pergamon Press, 1968.