

О ПРИРОДЕ МЕТАЛЛОВ В СВЯЗИ С ИЗУЧЕНИЕМ ИХ СВОЙСТВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ ¹

И. В. Бардужин

Для большинства исследователей в области науки характерно то, что они не удовлетворяются простым открытием новых фактов, как бы ни были эти факты сами по себе любопытны и неожиданны. Наряду с накоплением фактических данных существует постоянное стремление дать объяснение их с общей точки зрения. Интерес ученого и то удовлетворение, которое он получает от открытия ряда новых явлений, в огромной степени возрастают, если у него есть в то же время теория или гипотеза, ведущая его и позволяющая ему предугадать, какого рода новые экспериментальные открытия могут последовать. Обратно, интерес физик-теоретика к теории сильно повышается, если вместе с развитием ее идет открытие новых экспериментальных фактов, подтверждающих или изменяющих теорию по мере ее развития.

Конечно, в истории физики были длительные скучные периоды, когда экспериментаторы только накапливали новые данные, правда, данные первостепенной важности, не делая никаких попыток дать им объяснение. В течение 50 лет спектроскопия переживала такую скучную и сухую историю; но насколько томительно это было, ясно видно по тому вздоху облегчения, который приветствовал первые успехи Н. Бора в его стремлении внести понимание в эти факты, и по тому напisku, произведенному экспериментаторами со свежими силами на эту область, как только им была указана возможность теоретических объяснений.

Исследования в области высоких давлений, которыми я занимаюсь много лет ¹, до последнего времени были в таком же почти положении, как и спектроскопия до появления Н. Бора. Большое количество разнообразных данных было собрано для очень большого числа твердых и жидких веществ. Не может быть и вопроса относительно важности этих данных, так как изменение размеров, вызванное гидростатическим давлением, является, может быть, самым простым возможным видом изменений, которые может испы-

¹) Доклад, прочитанный в Нью-Йорке в феврале 1938 г. в Институте металлов, Trans. Am. Inst. Mining. a. Metall. Engin., 128, 15, 1938. Перевод А. А. Леонтьевой под ред. проф. М. Н. Воларовича.

тывать вещество. Но за исключением отдельных проблесков здесь не было никакого теоретического освещения фактов, так что то увлечение, которое поддерживало меня, было в значительной мере увлечением коллекционера. Однако за последние несколько лет волновая механика твердых тел развивалась так быстро, что оказывается во многих случаях возможным рассчитать и даже предсказать эффект давления для целого ряда простых явлений, и эта возможность в высокой степени повысила мой интерес к экспериментальной работе. В то же время моя экспериментальная работа вступила в новую фазу благодаря тому, что технические усовершенствования сделали возможным получение давлений в $50\,000\text{ кг/см}^2$ (в несколько раз больших, чем раньше) и измерение некоторых простых свойств в этой области давлений ².

В этой области давлений существует замечательное отклонение от линейной зависимости некоторых физических свойств, так что новым заданием для теории является воспроизведение полной кривой вместо прямолинейных отрезков, изображающих результаты экспериментов в более ограниченном интервале давлений. Теория оказалась способной разрешить эту задачу в простейших случаях. Я попытаюсь прежде всего дать для металлов сводку новых экспериментальных данных, которые я мог получить в области высоких давлений, и затем показать, как эти данные укладываются в теоретические построения волновой механики. Мы не можем предъявлять слишком больших требований к теории, которая еще находится на ранней стадии развития, но даже и теперь я считаю, что наши теоретические концепции несравненно полнее и шире, чем мы смели надеяться 15 лет назад.

ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Прежде всего я кратко опишу технику, которая позволила в настоящее время так сильно раздвинуть интервал давлений. Хорошо известно, что невозможно увеличить сопротивление полого цилиндра внутреннему давлению выше определенной величины, даже если сделать его стенки бесконечно толстыми. Причина заключается в том, что при возрастании толщины каждый новый слой выдерживает только быстро убывающую часть общего напряжения, которое концентрируется вблизи внутренней поверхности стенки. Даже в бесконечно толстом цилиндре возникает, наконец, пластичный поток, вначале на внутренней поверхности цилиндра, когда внутреннее давление достигает величины порядка предела текучести на растяжение; эти пластические условия быстро распространяются по всей толще цилиндра, вследствие чего происходит разрыв. Это, следовательно, является первым естественным пределом для прочности сосуда по отношению к внутреннему давлению. Этот предел мог бы быть повышен, если бы напряжение могло быть перераспределено внутри стенок так, чтобы части стенок, удаленные от центра, могли принимать на себя более значительную часть напряжения. Как хорошо известно, этого можно достичь возбу-

ждением начального напряжения сжатия внутри цилиндра с помощью наружных ободов, как в огнестрельных орудиях, или другим каким-нибудь образом. Благодаря этим приспособлениям внутренние слои стенок вносят сначала отрицательные слагаемые в напряжения, так что внутреннее давление возникает в частях стенок, несколько удаленных от центра. При возрастании давления главная выдерживающая его зона оказывается дальше от центра, так что при максимальном давлении распределение напряжений получается более равномерным, и внешние слои несут большую долю нагрузки. Предел повышения прочности, достигаемый таким образом, ограничивается возникновением пластичного потока на внутренней поверхности при сжатии, потому что, если обручи стянуты слишком сильно, напряжение на внутренней поверхности достигает предела текучести, и цилиндр разрушается пластичным потоком, направленным к центру, прежде, чем наложено какое-либо рабочее давление. Этим устанавливается второй естественный предел прочности цилиндра относительно внутреннего давления. Он приблизительно раза в два больше первого или раза в два больше предельного напряжения пластичного потока при растяжении. До последнего времени верхняя граница применяемого мной давления и была обусловлена этим вторым пределом. Ограниченные таким образом измерения могли быть произведены с большими трудностями и неточностями до $20\,000 \text{ кг/см}^2$; но большинство измерений было произведено мной при давлениях до $12\,000 \text{ кг/см}^2$, при которых нет опасности разрушения установок.

Мы могли бы, очевидно, получить еще более высокие давления, если бы сумели вместо того, чтобы возбуждать внутри цилиндра максимальное напряжение сжатия при наиболее низких рабочих давлениях, когда оно меньше всего необходимо, нейтрализовать растяжение внутренней поверхности, возникающее благодаря давлению, некоторым напряжением сжатия, возрастающим по величине по мере возрастания рабочего давления. Это может быть осуществлено при помощи наложения на внешнюю поверхность цилиндра давления, возрастающего пропорционально увеличению внутреннего давления. Этот метод я теперь и применю. Ясно, что он вносит значительные осложнения в аппаратуру, но он стоит того, так как оказалось возможным таким путем повысить предел рабочего давления с $20\,000$ до $50\,000 \text{ кг/см}^2$.

Внешнее давление на сосуд может быть легко наложено, если придать внешней оболочке коническую форму, подобную форме резиновой пробки, и вталкивать ее в коническое же кольцо с силой, возрастающей вместе с внутренним рабочим давлением. Простейший способ достижения этого состоит в том, чтобы заставить силу, движущую поршень, производящий внутреннее давление, в то же самое время вталкивать конус в наружное несущее кольцо, так что внешнее давление автоматически возрастает в одинаковой мере с внутренним. Это схематически изображено на рис. 1. С таким прибором было сделано много измерений до $50\,000 \text{ кг/см}^2$. Однако

при таком способе приходится наложить все три ограничения на размер сосуда. Эти ограничения вытекают из того, что, существуя для величины угла трения. Для опытов в широком диапазоне объемов оказалось необходимым изменить положение плунжера на обратное и вдвигать конический сосуд в наружный и автоматически держатель независимо и в направлении, противоположном ходу поршня. Прибор, построенный на этом принципе, изображен на рис. 2.

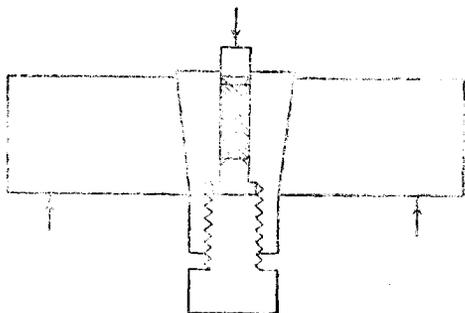


Рис. 1. Принципиальная схема приспособления для автоматического получения давления внутри и снаружи цилиндра одновременно.



Рис. 2. Схема установки для получения давления вне и внутри цилиндра независимо одно от другого. Давление внутри сосуда A производится поршнем B , приводимым в движение гидравлическим прессом P_1 . Давление на внешнюю поверхность A производится гидравлическим прессом P_2 , который вдавливает A в массивный конус C . Верхний и нижний прессы связаны каждый тремя screw-ами, из которых для простоты изображены только одна.

До сих пор мы обсуждали конструкцию цилиндра, достаточно прочного, чтобы выдержать внутреннее рабочее давление, и ничего не сказали о способе получения давления. К счастью, термически обработанная сталь гораздо прочнее на сжатие, чем на растяжение, так что до второй стадии наших опытов давление может быть произведено просто стальным поршнем (закаленным до твердости стекла). Для третьей стадии, однако, прочность стали на сжатие уже недостаточна, и для того, чтобы произвести давление, сравнимое с давлением, которое способен выдержать сосуд, мы можем или разработать особый метод укрепления поршня, или делать его из материала, более прочного, чем сталь. Очень удачно, что мы можем воспользоваться вторым и более простым решением задачи. Некоторые сорта карболоя, недавно изготовленного цементированного карбида вольфрама и кобальта, имеют прочность на сжатие, еще более

высокую, чем старушья сталь, и оказалось возможным употреблять свободно ходящие поршни из карболоя для того, чтобы получить самые высокие давления, достигнутые в настоящее время. Я чрезвычайно обязан в этом отношении доктору Зею З. Джеффрису из Всесобной комиссии электричества, которые щедро снабдили меня этим материалом.

Давление в $50\,000\text{ кг/см}^2$, получаемое в современных установках, не может быть значительно повышено вследствие двух различных эффектов. Это давление ($50\,000\text{ кг/см}^2$) уже очень близко к пределу прочности поршня из карболоя. Для получения более высокого давления надо искать материал, еще более прочный, чем карболой, или укреплять поршень.

С другой стороны, цилиндр для давления тоже близок уже к своему пределу прочности вследствие продольных растяжений, вызываемых давлением на искривленной поверхности, что я называю пинч-эффектом¹. Действительно, в целом ряде случаев наблюдается такой продольный эффект — цилиндр разрывается на две части по плоскости, перпендикулярной к его оси. Это можно предотвратить более прочным внешним прикреплением цилиндра как с боковой поверхности, так и с оснований, но это потребует еще более громоздкой аппаратуры.

Явления, изученные при давлениях выше $20\,000\text{ кг/см}^2$

Три ряда явлений могут быть изучены в настоящее время в новой области давлений, больших $20\,000\text{ кг/см}^2$. Два из них связаны с простыми измерениями объема. Изменения объема могут быть легко определены по положению поршня, а оно в свою очередь может быть легко измерено в приборе специальной конструкции такого типа, как это изображено на рис. 1, для давлений до $50\,000\text{ кг/см}^2$. Самый простой из объемных эффектов это тот, который наблюдается при полиморфных превращениях из одной модификации твердого тела в другую. В громадном большинстве случаев такое полиморфное превращение сопровождается прерывным изменением объема, так что наличие таких переходов очень просто устанавливается при помощи построения графика положения поршня в зависимости от давления. Точка превращения определяется разрывом непрерывности на такой кривой. Величина изменения объема дается величиной скачка. Давление, при котором происходит это изменение, в свою очередь является функцией температуры. Определение давления в точке перехода как функции температуры и величина изменения объема дают данные, необходимые для полной термодинамической характеристики превращения.

Второй случай — это изменение самого объема как функции давления, откуда сейчас же получается коэффициент сжатия. Изменения объема, очевидно, определяются ходом поршня в зависимости от давления. Для того чтобы сделать окончательные вычисления, придется вводить разные поправки на изменение размеров прибора, так что измерять сжимаемость во всем интервале давления совсем

не так просто, как определить полиморфное превращение по разрыву непрерывности, когда большинство поправок отпадает. Тем не менее, поправки можно ввести достаточно точно, и целый ряд исследований сжимаемости металлов и других веществ был сделан при давлениях выше $20\,000 \text{ кг/см}^2$.

Третье явление — электрическое сопротивление. Сопротивление многих металлов сильно изменяется под давлением. С технической точки зрения измерение сопротивления требует более громоздкой и более сложной установки, чем измерение объема: изолированные провода должны быть введены в цилиндр для давлений; давление должно передаваться с помощью непроводящей жидкости. Таким образом технические требования к аппаратуре становятся еще более серьезными.

Для измерения сопротивления была использована вторая модель прибора для высоких давлений. Давления, применяемые в этом случае, ограничивались $30\,000 \text{ кг/см}^2$. С помощью этой установки были произведены измерения сопротивления 19 металлов при двух разных температурах.

1. Полиморфные превращения под давлением

Наиболее интересными результатами являются полиморфные превращения под давлением. Хорошо известно, что многие металлы испытывают превращения при атмосферном давлении при повышении температуры, и эти явления очень важны в практическом отношении. Если прибавить к температуре давление в качестве второго переменного, то явления становятся еще богаче и разнообразнее. Многие новые модификации получают возможность осуществиться, причем они никогда не встречаются при атмосферных давлениях в любых температурных условиях. К сожалению, если некоторые из этих новых модификаций имеют полезные свойства, оказывается невозможным использовать их для практического применения, так как эти превращения обратимы, и металл возвращается к своему нормальному состоянию, когда давление снимается. На рис. 3 приведены фазовые диаграммы равновесия для девяти металлов, для которых характеристики превращения были получены по методу измерения объемов. Эти металлы все имеют сравнительно низкие точки плавления или по крайней мере все они с механической точки зрения мягкие. Почему именно эти металлы были исследованы и именно для них получены диаграммы, имеются различные основания.

Почти всегда существует значительное сопротивление внутреннего трения при переходе от одной модификации к другой, и это сопротивление трения может быть так велико, что превращение не наступает, даже если давление значительно выше того, при котором новая фаза согласно термодинамике становится способной заменить старую. Вязкое сопротивление тем меньше, чем выше соответственная температура металла, т. е. чем он ближе к своей точке плавления. Можно ожидать, следовательно, что существует много других примеров полиморфизма под давлением, кроме тех, которые изображены

на диаграмме, а именно, для более твердых и более тугоплавких металлов. Это, повидимому, справедливо, потому что при испытании металлов на сдвиг (причем мы можем здесь отметить, что напряжение сдвига значительно легче преодолевает внутреннее трение, чем гидростатическое давление) получают отчетливые указания, что и более тугоплавкие металлы, вроде лантана, церия, тория и ванадия, переходят в другие модификации при высоком давлении.

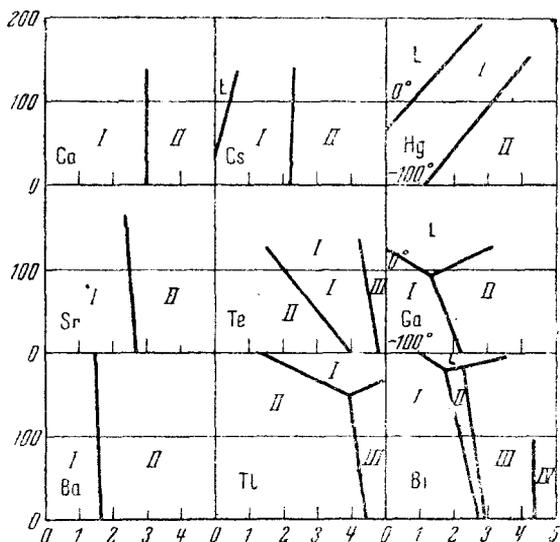


Рис. 3. Диаграммы равновесия девяти металлов. Ось температур сдвинута для ртути и галлия

Рассмотрим теперь диаграммы некоторых отдельных металлов, представленные на рис. 3. Два наиболее интересных примера полиморфизма под давлением представляют висмут и галлий. Оба эти металла плавятся при атмосферном давлении с уменьшением объема, что представляет собой в высшей степени аномальный факт, хорошо известным примером которого является также переход от льда к воде. В настоящее время уже известно, что аномальное отношение объемов жидкой и твердой воды более или менее временно и случайно. Оно характерно только для низких давлений, так как при давлении выше 2000 кг/см^2 обыкновенный лед заменяется рядом более устойчивых форм, имеющих большую плотность, чем соответствующая жидкая фаза. По аналогии можно ожидать того же и в случае висмута и галлия, но до последнего времени все экспериментальные поиски ожидаемых новых модификаций были безуспешны. Повидимому, причина неуспеха заключалась в том, что давление не было достаточно высоко. При давлениях выше $13\,000 \text{ кг/см}^2$ для галлия и $25\,000 \text{ кг/см}^2$ для висмута предполагаемые новые модификации были недавно обнаружены, так что при достаточно высоких давлениях

все вещества обнаруживают нормальные соотношения между объемами твердой и жидкой фазы. Висмут образует по крайней мере три новые модификации в области высоких давлений, и, что очень любопытно, его диаграмма равновесия походит на диаграмму воды.

Три щелочных металла — кальций, стронций и барий — все обнаруживают полиморфизм под давлением, и их диаграммы равновесия имеют некоторое сходство между собой. Более подробное рассмотрение их показывает, однако, что это сходство не простирается так далеко, как кажется с первого взгляда, потому что структура нормальной модификации бария кубическая, тогда как решетка кальция и стронция — кубическая с центрированными гранями. Так как кубическая структура с центрированными гранями представляет собой плотную упаковку, то напрашивается предположение, что барий под давлением должен стремиться приобрести эту структуру, которую кальций и стронций имеют уже при атмосферном давлении. Модификации стронция и кальция при высоких давлениях должны, следовательно, быть чем-то другим. Возможно, что в этих случаях происходит перераспределение электронов в атоме на уровнях ниже валентного, так как атомная упаковка у них и так уже плотно упакованная. Во всяком случае, очевидно, что превращение под давлением у бария не может иметь тот же характер, что в случае стронция и кальция.

Наибольший интерес для теоретических расчетов из всех указанных случаев фазовых превращений должен представлять собой цезий, так как этот металл имеет достаточно простую структуру для того, чтобы можно было произвести вычисления, непреодолимо трудные в случае большинства других металлов, и довести их до конца. В самом деле, доктору Дж. Бардину (John Bardeen) в Гарварде удалось установить путем вычислений не только то, что цезий должен испытывать превращение под давлением, но и приближенную величину давления, при котором превращение происходит, а также величину изменения объема. Особенно замечательно то, что Дж. Бардин произвел свои расчеты раньше, чем действительное существование превращения было точно установлено экспериментально, и его вычисления послужили стимулом к дальнейшим экспериментальным исследованиям. Элементарная ячейка модификации цезия при атмосферном давлении представляет собой центрированный куб. Вычисления показывают, что при высоких давлениях она должна превратиться в кубическую с центрированными гранями, т. е. в плотноупакованную, что и можно было бы ожидать заранее. Однако, вообще говоря, поведение цезия довольно необычно. Для многих других веществ формой, устойчивой при низком давлении, является та, которая имеет уже плотную упаковку, т. е. представляет собой плотно упакованную упаковку шаров.

Можно было бы предполагать, что непосредственной задачей теоретического изучения любого кристаллического вещества является определение кристаллографической системы, в которой оно кристаллизуется, и, затем, после установления системы, определение тех

его физических свойств, которые могут быть найдены путем вычислений. Если бы это было так, то предсказание величины давления, при которой можно ожидать возникновения новых модификаций, было бы одной из легчайших теоретических задач, но оказывается, что теоретическое предсказание кристаллографической системы, на современном уровне развития теории, есть одна из труднейших проблем. В настоящее время кристаллографическая система предполагается обычно известной из экспериментальных данных, а затем, зная систему, уже гораздо легче рассчитать другие свойства вещества, вроде сжимаемости или электрического сопротивления. Причина этого заключается в том, что разности энергии и, следовательно, разности термодинамических потенциалов обычно очень малы по сравнению с полной энергией или термодинамическим потенциалом, так что необходимо в высшей степени точно знать полную энергию для того, чтобы определить разности ее, а, следовательно, и параметры превращений даже с посредственной точностью. За исключением цезия я не знаю ни одного удачного расчета, выполненного для металла. Даже в простейшем из возможных случаев, в случае превращений в последовательности ионных соединений от NaCl до структуры типа CsCl, вычисления оказались слишком трудными, чтобы дать хорошие значения для величины давления, при котором происходит превращение. Превалирующими силами в ионных соединениях являются силы простого электростатического взаимодействия по закону обратных квадратов расстояний между заряженными частицами, на которые накладываются отталкивательные силы, когда ионы слишком близко подходят друг к другу. Эти отталкивательные силы могут быть приближенно вычислены из явлений другого порядка, но оказывается, что предполагаемые величины отталкивательных сил, позволяющие рассчитать, например, сжимаемость, не удовлетворяют вычислениям параметров превращений. Так, в августовском номере Physical Review за 1937 г., в статье Мея (May) указано, что для того, чтобы получить удовлетворительные значения для температур превращения NH_4Cl и CsCl при атмосферном давлении, необходимо ввести в теоретически вычисленные величины сил произвольные факторы — 3,5 в одном случае и 0,6 в другом. Явления полиморфных превращений оказываются, таким образом, с теоретической точки зрения одними из наиболее тонких и сложных. Это подтверждается с экспериментальной стороны тем, что ни одно другое явление не обнаруживает столько качественных различий для веществ, химически близких друг к другу и имеющих большое сходство других свойств.

2. Сжатие объема

Рассмотрим теперь вторую группу явлений, именно, простое сжатие объема. С экспериментальной точки зрения наиболее интересным представляется самая величина изменения объема, которая может быть достигнута при помощи получаемых теперь давлений. При обычных давлениях изменениями объема твердых тел можно

пренебречь в большинстве практических случаев, но при высоких давлениях они становятся очень заметны. В самом деле, в той области давлений, в которой я раньше работал, до $12\,000\text{ кг/см}^2$ изменения объема были значительно больше, чем при охлаждении от комнатной температуры до температуры абсолютного нуля при атмосферном давлении. Конечно, при $50\,000\text{ кг/см}^2$ изменения должны еще возрасти, но не пропорционально давлению, потому что, если бы объем убывал с возрастанием давления с постоянной скоростью, то он уже должен был бы достигнуть нуля и сделаться отрицательным. Так например, если бы сжимаемость цезия оставалась постоянно такой, как в начале сжатия, он был бы, так сказать, выдавлен сам из себя уже при $14\,000\text{ кг/см}^2$. Очевидно, что в общем случае кривая объемов в зависимости от давления при больших давлениях должна быть выпукла к оси давлений, и можно ожидать, по крайней мере для наиболее сжимаемых веществ, что ее уклонение от прямолинейности должно быть очень значительно. Отвечающая этим требованиям теория должна быть способна воспроизвести не только начальный участок кривой объем — давление, но и все течение кривой объема как функции давлений.

Экспериментальные определения сжатия объема при $50\,000\text{ кг/см}^2$ представляют некоторые затруднения вследствие различных поправок на искажение приборов, упомянутых выше, так что до сих пор еще достаточно удовлетворительные измерения могут быть проведены только для сильно сжимающихся веществ. У меня в настоящее время имеются результаты измерений для 11 наиболее сжимаемых металлов и для трех других веществ. В табл. 1 при-

ТАБЛИЦА 1
Сжимаемость 11 легкоплавких металлов

Давление в кг/см^2	Li	Na	K	Rb	Cs	Ca	Sr	Ba	Ir	Sv	Pb
5 000	0,043	0,071	0,116	0,164	0,182	0,031	0,047	0,045	0,012	0,010	0,012
10 000	0,074	0,117	0,183	0,233	0,271	0,058	0,075	0,086	0,024	0,020	0,023
15 000	0,101	0,148	0,230	0,279	0,326	0,082	0,099	0,121	0,035	0,029	0,032
20 000	0,125	0,182	0,268	0,316	0,372	0,103	0,122	0,159	0,045	0,038	0,041
25 000	0,145	0,209	0,301	0,345	*	0,122	0,136	0,186	0,054	0,048	0,050
30 000	0,165	0,233	0,329	0,371	0,438	0,139	0,155	0,209	0,064	0,037	0,058
35 000	0,184	0,154	0,313	0,393	0,464	0,155	0,172	0,230	0,073	0,066	0,065
40 000	0,202	0,273	0,375	0,413	0,487	0,171	0,188	0,250	0,082	0,075	0,072
45 000	0,218	0,290	0,396	0,431	0,507	0,188	0,204	0,269	0,091	0,084	0,079

* В этом интервале происходят полиморфные превращения.

ведены объемы этих металлов как функции давления. Относительная точность для более сжимаемых металлов, естественно, выше, чем для менее сжимаемых.

Эти 11 металлов включают пять щелочных, которые сейчас наиболее интересуют физиков-теоретиков, и три щелочноземельных, а именно: кальций, стронций и барий, которые также обладают сравнительно большой сжимаемостью. Щелочные металлы наиболее сильно сжимаются из всех металлов вообще. Их сжимаемость возрастает с увеличением атомного веса, достигая максимума для цезия, который сжимается при давлении в $45\,000 \text{ кг/см}^2$ больше чем вдвое против начального объема. Из этой же таблицы можно получить представление об отклонении от линейной зависимости, так как из нее видно, что сжатие при $40\,000 \text{ кг/см}^2$ больше сжатия при $20\,000 \text{ кг/см}^2$ не в два раза, а значительно меньше. Из щелочных металлов наибольшее отклонение от пропорциональности наблюдается для цезия и наименьшее — для лития. Это оказывается общим правилом, именно: уменьшение сжимаемости с возрастанием давления получается наибольшим для веществ с наибольшей абсолютной сжимаемостью.

В ряде щелочноземельных металлов наблюдается та же тенденция — сжимаемость возрастает с возрастанием атомного веса, и относительное уменьшение сжимаемости с давлением также возрастает. Необходимо заметить, что изменения объема цезия и бария, приведенные в табл. 1, включают и полиморфное превращение. В обоих случаях изменение объема при превращении очень мало, и переход через точку превращения мало отзывается на сжимаемости. В этих обоих случаях изменение формы решетки является, повидимому, несущественным эпизодом, поскольку это касается других свойств. С другой стороны, это вытекает из того факта, что разность энергии модификации цезия при низких давлениях и при высоких составляет только $1/120$ часть энергии связей цезия.

Теоретические вычисления сжимаемости были предприняты с различной степенью успеха уже несколько лет назад. Первые успешные вычисления были сделаны для неметаллических решеток типа NaCl. Ряд более простых и более существенных свойств этих решеток может быть вычислен на основе простого предположения относительно закона действия силы между ионами, сидящими в вершинах решетки. Эти силы представляют собой простые электростатические силы, действующие по закону обратного квадрата расстояния между положительными и отрицательными ионами, с налагающимися на них силами отталкивания, быстро возрастающими, когда центры ионов сближаются больше чем на некоторое критическое расстояние, соответствующее приблизительно радиусам ионов. Отталкивательные силы принимались для расчетов, сделанных ранее, зависящими от расстояния в некоторой степени, которая определялась эмпирически. Для большинства простых ионных решеток они принимаются обратно пропорциональными девятой степени расстояния.

Современная волновая механика вводит эти силы в виде экспоненциального члена. С помощью этого простого выражения можно вычислить некоторые важнейшие свойства решетки, например ее

энергию и, следовательно, сжимаемость. Однако таким образом получается только начальная сжимаемость, и результаты расчетов совсем не согласуются с опытом при вычислениях зависимости сжимаемости от давления, что и указывает на отклонение кривой объем—давление от прямолинейности. Необходимо, таким образом, детализировать теоретические расчеты для того, чтобы получить объемы простых решеток, как функции давления.

Переходя к вычислению сжимаемости металлов, надо сказать, что природа сил и характер структуры здесь весьма существенно изменены и что надо употребить другие методы расчета, учитывающие более детально точную структуру. Основная идея не меняется, а именно: стремятся определить энергию решетки как функцию периода. Если известны период решетки в равновесном состоянии при атмосферном давлении и энергия ее при других значениях периода, то известна и разность энергий между равновесным состоянием и любым другим. Отсюда непосредственно получается величина давления, необходимая для повышения энергии решетки при сжатии ее начальных до конечных расстояний между атомами, а затем и объем как функция давления. При обыкновенных температурах эти вычисления должны быть исправлены на различные температурные эффекты. Эти поправки ввести не легко, так что обычно приходится удовлетворяться вычислением сжимаемости при абсолютном нуле, когда все поправки отпадают. Собственно говоря, и это уже достаточно хорошо, так как опыт показывает, что сжимаемость не сильно зависит от температуры.

Числовые величины энергии как функции объема до настоящего времени получены только для небольшого числа простых случаев. Легко видеть, что строгое математическое решение задачи представляет непреодолимые затруднения. Известно, что в классической механике задача о трех телах, движущихся под действием взаимных сил притяжения, не могла быть разрешена до конца, здесь же мы имеем дело с задачей о 10^{22} атомных ядер на единицу объема, причем каждое ядро входит в сопровождении от 2 до 92 электронов. Очевидно, остается единственная надежда на приближенные вычисления. Относительно ядер предполагается, что они сидят неподвижно в вершинах решетки; практически это означает, что вычисления производятся для абсолютного нуля. К электронам же применяют уравнения волновой механики. В эти уравнения входят силы взаимодействия с ядрами; они вычисляются по методам классической механики относительно положений центров ядер. Таким образом ядра совсем не трактуются по волновой механике; оправдывается это тем, что они во много раз тяжелее электронов. Точное решение волнового уравнения даже для одних только электронов тоже невозможно. Строго говоря, все электроны необходимо рассматривать сразу, так как каждый электрон действует на все остальные. К счастью, взаимодействие это в среднем очень слабо для образцов вещества обычных размеров. Это видно из того, что специфические свойства металлов, например плот-

ность или удельное сопротивление, не меняются, когда измерения делаются на образце в 2 или 1 см³. Следовательно, оказывается возможным приписать обширному множеству электронов некоторые более или менее постоянные положения вокруг отдельных ядер. Совокупность этих положений представляет внутреннюю оболочку атома. Вообще говоря, взаимодействием этих внутренних оболочек можно пренебречь, кроме тех случаев, когда атомы настолько сближаются, что между ними возникают отталкивательные силы, препятствующие взаимному проникновению оболочек. Это, очевидно, позволяет сделать в вычислениях огромные упрощения.

Электроны, остающиеся на учете после всех этих приближений, — это внешние или так называемые валентные электроны. Расчеты для них можно несколько упростить, но с помощью приближений, противоположных тем, какие допускались для внутренних оболочек.

Периодичность структуры всей решетки входит существенным образом в решение волнового уравнения для этих электронов. Эти электроны — собственность всей решетки в целом и не могут быть связаны с каким-нибудь определенным атомом. Как можно ожидать, практические трудности при решении этой задачи зависят от числа электронов. Оказалось возможным привести решение к удовлетворительному концу для простейших случаев щелочных металлов, имеющих только один валентный электрон, у которых внутренняя часть атома так мала, что можно пренебречь взаимодействием внутренних частей соседних атомов. Для других металлов с одним валентным электроном меди, золота и серебра расчеты также могут быть произведены с некоторой долей успеха, но здесь трудности значительно возрастают благодаря взаимодействию замкнутых внутренних оболочек.

Если же взять атомы с двумя внешними электронами, затруднения еще больше возрастают, и только очень немногие свойства для таких металлов удалось вычислить достаточно удовлетворительно. Вероятно, мы много теряем от того, что теоретические возможности еще не на такой высоте, чтобы сделать доступными удовлетворительные вычисления для металлов, имеющих техническое и промышленное значение.

Решение волнового уравнения для внешних электронов в случае щелочных металлов соответствует почти равномерному распространению электронов в решетке, за исключением разве положений в непосредственной близости к ядру. Следовательно, в первом приближении щелочной металл можно рассматривать как совокупность положительных точечных зарядов в вершинах решетки, погруженных в однородное море отрицательного электричества. Электроны распределяются благодаря взаимному отталкиванию так, что в среднем заполняют все пространство равномерно. Это значит, что в среднем непосредственным соседом каждого ядра в каждый момент времени является только один электрон. Отсюда выведен приближенный метод решения, впервые предложенный Вигнером и Зейтцем. Если представить себе в пространственной

решетке прямые, проведенные от каждого ядра к ближайшим его соседям по всем направлениям, и плоскости, перпендикулярные к этим прямым в их средних точках, то все решетка подразделяется, таким образом, на многогранники. Приближение заключается в том, что каждый многогранник считается содержащим один единственный положительный заряд в своем центре, окруженный однородным объемным зарядом отрицательного электричества такой плотности, что полный отрицательный заряд многогранника также равен единице. Весь многогранник, таким образом, электрически нейтрален и, следовательно, образует вне себя только очень слабое поле. Отсюда вытекает, что энергию системы можно вычислить с хорошим приближением, пренебрегая взаимодействием многогранников, просто суммируя энергии отдельных многогранников. Энергия каждого из них складывается из потенциальной энергии электронного облака плюс кинетическая энергия электронов. При вычислении этих энергий дальнейшее упрощение состоит в том, что многогранник заменяется шаром равного объема. Когда объем решетки уменьшается под давлением, оба слагаемые энергии также изменяются. Потенциальная энергия, в свою очередь, состоит из двух частей: энергии отрицательного облака и ядра и взаимной энергии частей самого облака. Обе части, как легко видеть, изменяются обратно первой степени линейных размеров, т. е. как $V^{-1/3}$ в предположении, что при сжатии решетки электронное облако сжимается в том же отношении.

Характер зависимости кинетической энергии от размеров решетки можно вывести из основного соотношения, связывающего эквивалентную длину волны свободного электрона с его моментом, $p = \frac{h}{\lambda}$. Так как момент изменяется обратно пропорционально изменению длины волны, то, следовательно, кинетическая энергия изменяется обратно пропорционально квадрату длины волны.

Для куска металла решение волнового уравнения электронов получается в виде ряда стоячих волн, длины которых определяются требованием, чтобы они укладывались без остатка в размеры куска. Если же кусок изменяет свои размеры под давлением, или как-нибудь иначе, длина каждой волны должна измениться пропорционально для того, чтобы удовлетворить этому требованию. Это означает, что момент электрона возрастает пропорционально квадрату уменьшения линейных размеров или пропорционально $V^{-2/3}$. Знаки обоих этих членов $V^{-1/3}$ и $V^{-2/3}$ противоположны, причем потенциальная энергия отрицательна, кинетическая — положительна. На больших расстояниях от ядра превалирует один член, на малых — другой. Сумма их дает кривую энергии, проходящую через минимум. Положение минимума определяет период решетки, а изменения энергии вблизи минимума — сжимаемость. Оказывается, что довольно хорошие значения постоянной решетки и начальной

сжимаемости могут быть получены в случае щелочных металлов при помощи этой простой схемы. Однако для других металлов с одним валентным электроном (медь, серебро и золото) согласие совсем не такое хорошее. Объяснение заключается в том, что внутренняя часть иона этих металлов гораздо большего размера, чем у щелочных, так что здесь возникают взаимные отталкивательные действия, обусловленные относительной непроницаемостью ионов. Эти силы должны действовать и в случае щелочных металлов, но в меньшей степени. Вычисления показывают, что силы отталкивания должны изменяться обратно пропорционально объему. Складывая все три члена, мы можем тогда написать выражение для энергии металла в такой форме:

$$W = \frac{a}{V} + \frac{b}{V^{-2/3}} - \frac{c}{V^{-1/3}}.$$

Пользуясь формулой такого типа, Дж. Бардин вычислил объемы пяти щелочных металлов с удовлетворительным приближением в пределах ошибок опыта. На рис. 4 представлены теоретические

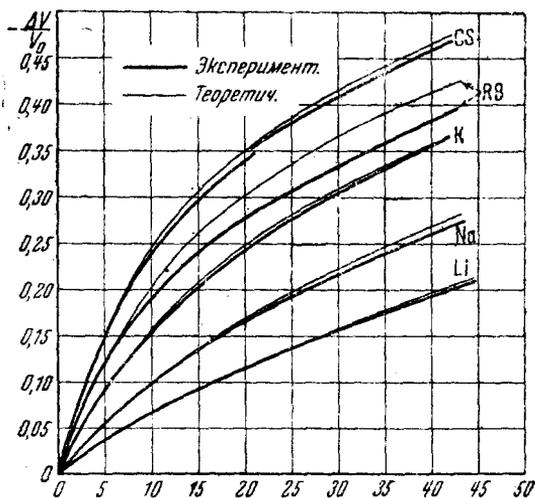


Рис. 4. Сравнение экспериментальных величин сжимаемости для щелочных металлов с теоретическими, полученными Дж. Бардином

и экспериментальные кривые. Оказывается, что наиболее важным фактором является увеличение кинетической энергии электронов при сжатии решетки. Другие металлы, кроме представленных на рис. 4, не удалось, однако, до настоящего времени достаточно хорошо исследовать.

ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ ПРИ ВЫСОКИХ
ДАВЛЕНИЯХ

Обратимся теперь к рассмотрению третьей группы явлений, а именно, электросопротивлению металлов при высоких давлениях. Как было уже сказано, аппаратура, необходимая для измерения сопротивления, более сложна, чем та, которая применялась для изучения двух первых эффектов, так что оказалось возможным даже в настоящее время провести измерения только до $30\,000\text{ кг/см}^2$. Ранее измерения были выполнены при $12\,000\text{ кг/см}^2$ и в отдельных немногих случаях почти до $20\,000\text{ кг/см}^2$. Эти предыдущие измерения показали, что сопротивление большинства металлов убывает под давлением, но так, что скорость убывания уменьшается по мере увеличения давления. Существует, однако, порядочное число металлов, сопротивление которых увеличивается под давлением, и для них, совершенно неожиданно, скорость возрастания сопротивления растет с повышением давления. Кроме того, были наблюдаемы три случая, когда сопротивление проходит через минимум при возрастающем давлении. Во всех случаях кривая зависимости сопротивления от давления обращена выпуклостью к оси давлений. Вообще говоря, изменение сопротивления больше для металлов с низкой температурой плавления. Далее, порядок величины изменений сопротивления под давлением раз в 10 больше, чем для объема.

В новой области высоких давлений измерения были произведены вначале для сравнительно тугоплавких металлов: медь, серебро, золото и железо. Эффекты получились такие, каких можно было ожидать — плавное продолжение результатов, ранее полученных для более низких давлений. Кривая сопротивления продолжает оставаться выпуклой к оси давлений, но возможный минимум лежит так далеко, что экстраполировать кривую до него нельзя. Более легкоплавкие, мягкие металлы дают более интересные результаты. Можно ожидать большой эффект для щелочных металлов, и этот эффект должен наиболее легко поддаваться теоретической обработке. Литий отличается от остальных щелочных металлов тем, что его сопротивление под давлением сразу же начинает расти. До $30\,000\text{ кг/см}^2$ возрастание продолжается с непрерывно увеличивающейся скоростью; при $30\,000\text{ кг/см}^2$ сопротивление оказывается почти на 25% больше начального значения. Сопротивление натрия, наоборот, быстро убывает, но с возрастающей кривизной. При $30\,000\text{ кг/см}^2$ оно составляет только около 0,4 начального. Калий мягче и обладает большей сжимаемостью, поэтому можно ожидать, что он обнаружит большой эффект. Это оказалось верным, и сопротивление калия при $30\,000\text{ кг/см}^2$ становится меньше чем 0,2 первоначального. Но наиболее интересная особенность калия это то, что сопротивление проходит через минимум вблизи $25\,000\text{ кг/см}^2$. На это уже были указания в более ранних опытах, но в то время еще не было возможности достигнуть

давление, необходимое для получения этого минимума. Сопротивление рубидия впервые падает даже быстрее, чем у калия, но затем проходит через минимум в области давления 18 000 кг/см², как это было наблюдаено ранее.

В новой области давлений сопротивление продолжает возрастать, при этом с непрерывно увеличивающейся скоростью. Цезай, как раньше было найдено, имеет минимум около 5 000 кг/см², и выше этого давления сопротивление его начинает быстро расти. Один из наиболее интересных фактов, которые можно было ожидать в области высоких давлений, связан с полиморфным превращением

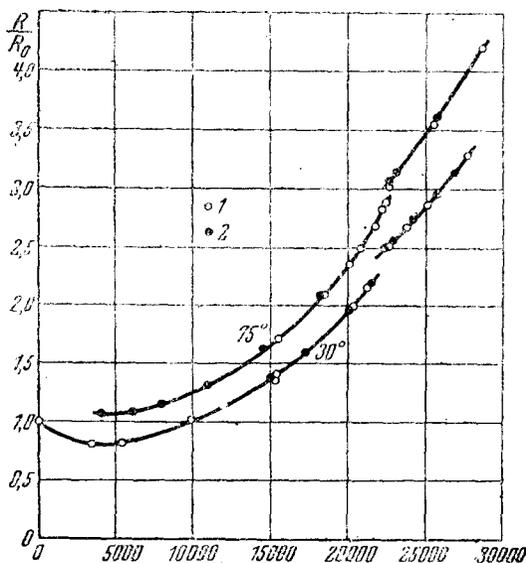


Рис. 5. Сопротивление цезия при двух разных температурах в зависимости от давления. Разрывы на кривых соответствуют полиморфным превращениям.

цезия при 22 000 кг/см². Эта новая модификация имеет, конечно, меньший объем, чем модификация, устойчивая при низких давлениях. Поэтому, прежде всего, следовало ожидать уменьшения сопротивления при переходе к новой модификации, так как во всех известных случаях фазовых превращений сопротивление понижается с уменьшением объема. С другой стороны, можно предполагать, что сопротивление новой модификации должно уменьшаться с увеличением давления, потому что только у некоторых металлов оно возрастает. Оба эти предположения оказались неверными. Сопротивление возрастает при переходе к модификации, существующей при высоких давлениях, несмотря на меньший объем ее, и сопротивление новой фазы продолжает возрастать с повышением давления. На рис. 5 изображена зависимость сопротивления цезия от давления.

Несомненно, сопротивление не только заметно изменяется при этом полиморфном превращении, так как кривая продолжается после области превращения без заметных изменений ее характера.

Большого эффекта можно также ожидать от щелочноземельных металлов. Относительно кальция и стронция уже было известно, что их сопротивление возрастает с давлением; в новой области давлений оно продолжает расти с непрерывно увеличивающейся скоростью. При $30\,000\text{ кг/см}^2$ сопротивление стронция оказывается почти в 3,5 раза больше против его начальной величины; это случай наибольшего увеличения сопротивления из всех наблюдаемых. Для бария из более ранних опытов известно, что его сопротивление проходит через плоский минимум и дальше начинает возрастать. Интересным и в этом случае, как в случае цезия, представляется вопрос: как будет вести себя новая модификация, существующая в области высоких давлений? Оказывается, что сопротивление вначале слегка убывает при переходе к этой модификации, подчиняясь, таким образом, правилу параллелизма и объему, единственным исключением из которого до сих пор является только рассмотренный выше цезий. Однако кривая сопротивления продолжает возрастать за точкой превращения. Эффект превращения мало сказывается на общем характере кривой сопротивления, как это было и в случае цезия. Ртуть также является легкоплавким металлом, и для нее можно ожидать большего эффекта. Температура замерзания ртути повышается под давлением в $30\,000\text{ кг/см}^2$ до 100°C , так что в этой области легко производить измерения для твердой ртути. Оказывается, что сопротивление ртути уменьшается под давлением со скоростью, почти на 50% большей, чем для свинца. Этот результат представляется достаточно естественным.

Интересные данные можно ожидать в результате измерений влияния давления на сопротивление по различным направлениям большого монокристалла металла с не кубической решеткой. Сопротивление цинка уменьшается по всем направлениям, но здесь наблюдается любопытный случай асимметрии эффекта давления по разным направлениям: при высоких давлениях отношение сопротивлений по главным кристаллографическим осям меняется на обратное. Сопротивление монокристалла олова уменьшается плавно во всей области давления и по всем направлениям и не обнаруживает явления образования. Монокристалл сурьмы представляет собой единственный пример металла, сопротивление которого сначала возрастает с давлением, достигает максимума и затем уменьшается. Эта аномалия наблюдается только в некоторых направлениях. Теллур также представляет особый интерес благодаря его полуметаллической природе. Уже ранее было известно, что сопротивление его уменьшается очень сильно с возрастанием давления. Измерения по двум различным направлениям показали, что и при высоких давлениях сопротивление продолжает быстро уменьшаться и, наконец, при $30\,000\text{ кг/см}^2$ сопротивление становится равным только $1/600$ первоначального значения. Заметного различия в сопроти-

влении по разным направлениям в кристалле обнаружено не было. Наиболее интересной особенностью теллура является поведение температурного коэффициента его сопротивления. Сопротивление всех чистых металлов возрастает с повышением температуры, но теллур проявляет свою неметаллическую природу тем, что обнаруживает отрицательный температурный коэффициент сопротивления. Однако при высоких давлениях температурный коэффициент теллура изменяет знак, становясь положительным, как для всех чистых металлов, так что с некоторым основанием можно сказать, что

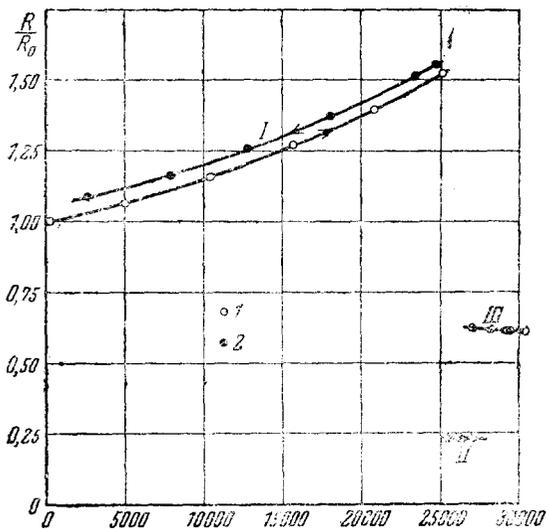


Рис. 6. Сопротивление висмута при 30° С в зависимости от давления до 30 000 кг/см². Римские цифры изображают сопротивление различных полиморфных модификаций.

эффект давления на теллур выражается в переводе его из полуметаллического в металлическое состояние.

Наконец, висмут может представить интерес в связи со своими двумя превращениями около 30 000 кг/см². Обычно висмут ведет себя аномально, так как его сопротивление возрастает с давлением. Оказалось, что сопротивление висмута возрастает в области высоких давлений до первой точки превращения, как показано на рис. 6. В точке перехода сопротивление падает, как и следовало ожидать по ходу изменений объема, при этом в 6 раз, т. е. необыкновенно резко. Сопротивление новой модификации уменьшается с повышением давления. Это первый случай, оправдывающий наши общие рассуждения. Однако во второй точке превращения сопротивление опять резко поднимается, в противоположность объему, а именно в 2,6 раза. В этом отношении висмут III (или вернее висмут II)

представляет собой аномалию, но, с другой стороны, висмут III, подобно висмуту II, имеет отрицательный коэффициент давления для сопротивления.

Таким образом экспериментальная ситуация в области высоких давлений довольно сложна. При настоящей степени развития теории можно надеяться только на обработку простейших явлений, наблюдаемых экспериментально. И даже в этом случае, при обработке простейших эффектов, теоретические расчеты должны быть гораздо сложнее, чем те, которые позволили довольно удовлетворительно вычислить энергию, постоянную решетки и сжимаемость. Здесь невозможно дать полный очерк волновой теории электропроводности. Можно наметить только основные пункты. Прежде всего надо принять во внимание, что электроны не могут иметь всевозможные скорости. Кусок металла в некотором смысле можно рассматривать как гигантскую молекулу. Должна быть некоторая структура, в которой располагаются электроны в этом куске, аналогичная той, по которой электроны группируются в оболочки отдельного атома. Можно составить представление о такой энергетической структуре электронов в металле, представив себе металл, состоящим из отдельных атомов. Оболочки каждого отдельного атома переходят непрерывно в зоны энергии плотно упакованных энергетических уровней металла. Как и отдельный атом, энергия также имеет структуру, в которой распределяются электроны как под влиянием внешних стимулов, так и в том случае, когда они не возбуждены. Таким образом в металле имеется структура энергетических уровней как для случая возбужденных электронов, так и для электронов в невозбужденном состоянии. Зонная теория металлов рассматривает энергетическую структуру электронов. Явление электрического сопротивления связано, главным образом, со свойствами зон. При обычных условиях энергия, которой электроны обладают вследствие своей волновой природы, гораздо больше энергии, которую они имеют благодаря тепловому движению. При абсолютном нуле электроны опускаются на самые низкие из возможных уровней энергии, заполняя их полностью, причем над ними остаются не занятыми более высокие энергетические уровни. При повышении температуры только небольшое число отдельных электронов, ближайших к верхним занятым энергетическим уровням, может приобрести вследствие соударений атомов достаточную энергию для того, чтобы перейти на более высокие энергетические уровни, дозволенные для них структурной формой энергии. В этом и заключается объяснение того факта, что электроны своей энергией участвуют в удельной теплоте гораздо меньше, чем предполагалось в классической механике. Объяснение этого факта было первым крупным успехом новой точки зрения на природу металлических свойств. При наложении на металл внешнего электрического поля электроны могут приобрести энергию от поля, т. е. двигаться под действием поля, образуя ток, только тогда, когда имеются незанятые уровни в области энергетической структуры,

к которой они движутся. Согласно характеру энергетической структуры мы получаем различные особенности электропроводности металлов. Может случиться, что нависшая зона в структурной форме энергии, занятой электронами вообще, только наполнину заполнена ими. Это бывает в случае щелочных металлов, имеющих только один валентный электрон. В таких металлах имеются не занятые уровни энергии по соседству с любым электроном, на которые он может быть легко перемещен внешним возбуждающим полем. Электроны в таком металле охотно отзываются на действие внешнего поля, и металл является хорошим проводником. Однако ни один металл не может быть бесконечно хорошим проводником вследствие непрерывного рассеяния энергии, поглощаемой электронами, из внешнего поля, при столкновении с атомами, движущимися хаотически, тепловым движением. Далее, если каждый атом имеет два валентные электрона, то самая верхняя занятая зона энергии целиком заполнена электронами в их естественном, невозбужденном состоянии. Единственный способ, которым электроны такого вещества могут приобрести энергию от внешнего поля, заключается в переходе в другие незанятые зоны. Если ближайшая незанятая зона расположена значительно выше занятой, то электроны не будут в состоянии получить от внешнего поля достаточное для перескока количество энергии, и вещество является изолятором. Так обстоит дело со многими непроводниками. С другой стороны, если ближайшая зона лежит совсем близко к занятой электронами или даже частично перекрывает ее, то крайние электроны легко могут быть возбуждены полем, и вещество будет проводником. Этот случай мы имеем для двухвалентных щелочноземельных металлов.

При сжатии вещества структура энергии тоже должна измениться и, следовательно, изменится и сопротивление. При детальной разработке этого вопроса надо учитывать несколько факторов. Скорость, с которой энергия, заимствованная от поля, рассеивается атомами, испытывает влияние давления. В данном случае результаты, полученные до появления волновой механики, дают приблизительно правильное решение: скорость рассеивания пропорциональна амплитуде атомных колебаний. При повышении давления собственная частота колебаний атома возрастает вследствие большой интенсивности возвращающих сил в малых объемах, и амплитуда уменьшается. Этот фактор должен вызвать уменьшение сопротивления с возрастанием давления. Это, пожалуй, наиболее существенный эффект для нормальных металлов, и именно поэтому сопротивление большинства металлов убывает под давлением.

Есть еще и другой важный эффект. Совершенно естественно, что устаревший образ свободного электрона не может найти места в волновой механике. Однако оказывается, что если электрон располагается в середине энергетической зоны, то старая картина довольно хорошо отвечает положению вещей; электрону можно приписать его нормальную массу, и его кинетическая энергия равна

квадрату момента, деленному на удвоенную массу. Но вблизи верхней части зоны это простое соотношение между моментом и энергией уже не сохраняется. Здесь энергия в течение некоторого времени не изменяется, хотя момент может измениться, и затем сразу происходит внезапный переход энергии к более высокому значению без изменения момента. В этой области электрон не „свободен“, как в центре зоны. Среднее поведение электронов в зоне представляет собой нечто промежуточное между поведением свободного и не свободного, другими словами, „эффективное“ число свободных электронов должно быть меньше их полного числа. Отношение „эффективного“ числа электронов к полному числу должно зависеть от деталей зональной структуры. Это же в свою очередь зависит от давления, так что мы здесь имеем возможность наблюдать эффект давления, который не рассматривался классической теорией, а именно, влияние его на „эффективное“ число свободных электронов. Детальные вычисления показывают, что это число может либо возрастать, либо уменьшаться под давлением, так что здесь мы имеем механизм, объясняющий увеличение сопротивления с давлением, наблюдаемое для некоторых металлов.

Имеется еще третий фактор, возникающий благодаря взаимодействию ионов и также учтенный Дж. Бардиным. Повидимому, этот фактор тоже может либо увеличиваться, либо уменьшаться с давлением. Детальные расчеты относительной величины этих эффектов в любом частном случае очень трудны, но их нельзя избежать, потому что нет возможности интуитивно предугадать, что, например, число свободных электронов будет возрастать или убывать для какого-нибудь определенного металла. Дж. Бардин и Вейнер провели вычисления для лития и натрия, учитывая изменения всех трех факторов.

Для лития получилось такое уменьшение эффективного числа свободных электронов с возрастанием давления, что этот эффект с избытком покрывает влияние других факторов. Таким образом в этом случае можно ожидать повышения сопротивления с давлением, что и было обнаружено опытом. Числовое согласие, однако, не удовлетворительно. Для натрия, наоборот, вычисления показали, что весь эффект давления в целом обусловлен изменением амплитуды атомных колебаний, и оказалось возможным вычислить сопротивление для всех значений давления с хорошим приближением.

Более могущественные методы вычислений сделают возможным распространение этих расчетов на другие металлы. Пока же нет оснований думать, что основные уравнения не способны описать положений вещей: все затруднение заключается в трудности проведения детальных расчетов. Одной из задач, которая стоит на очереди, является распространение вычислений на случай монокристалла для того, чтобы учесть изменение механических и электрических свойств по разным направлениям. До сих пор еще теоретики только пытаются приступить к решению этого вопроса.

ХАРАКТЕР СОВРЕМЕННОЙ ТЕОРИИ

В заключение я хочу охарактеризовать кратко особенности современных теоретических построений. Совершенно верно, что о многих явлениях в современной теоретической физике можно говорить чисто описательно, но я считаю, что если вдуматься в положение дел, то окажется, что эти описания весьма непросты и что без предварительного тщательного математического анализа нельзя полагаться на интуицию. Так, мы можем говорить о зонах энергии, заполненных электронами, и можем научиться применять эту картину так, что многие результаты опытов ею объясняются. Однако эту картину нельзя трактовать с той же наивностью, с какой мы привыкли обращаться со старыми механическими моделями. Мы не можем, например, спросить: „Какие именно электроны в данной зоне энергии имеют самый малый запас энергии или в какой части металла они расположены?“ Этот вопрос не имеет смысла с точки зрения волновой механики (хотя естественное упрощение в нашей речи делает вопрос естественным).

Представления, которые развивает сейчас теоретическая физика для того, чтобы объяснить новые явления, только частью обоснованы нашим прежним опытом, и для каждого нового случая необходимо подыскать соответственный образ и обработать его при помощи труднейшего математического анализа. На этой стадии развития теоретических концепций те из нас, кто не был раньше теоретиком, могут только ждать и получать указания от тех, кто проделал все эти утомительные и сложные расчеты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Большинство более ранних работ можно найти в книге: П. В. Бриджмен, *Физика высоких давлений*, пер. с англ. М. П. Воляровича, ГТТИ, 1935.
2. P. W. Bridgman, *Phys. Rev.*, 48, 893, 1935; *Proc. Am. Acad. Sci.*, 72, No 2, 4, 5, 6, 1937—1938.