

# УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

## ПРИРОДА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ <sup>1)</sup>

*В. Шокли, Нью Йорк*

Природа межуатомных сил в металлах имеет, как это очевидно, большое значение с точки зрения металлургии. Эти силы в конечном счете обуславливают свойства металлов. Попытки понять природу этих сил, предпринимавшиеся в разрезе обычных химических представлений об атомных валентностях, не оказались особенно плодотворными. Причины этой неудачи могут в настоящее время быть удовлетворительным образом объяснены на основе новейших успехов теории металлов. В течение последних шести лет впервые была сформулирована количественная теория металлов, позволившая вычислить, исходя из основных положений, многие из важнейших свойств наиболее простых металлов, как, например, удельные теплоемкости, коэффициенты расширения, теплоты парообразования, сжимаемость и электропроводность. Успехи этой теории, обусловленные ее количественным характером, проистекают из того обстоятельства, что были созданы математические методы, специально приспособленные для рассмотрения проблемы металлов. Однако, наряду с математическим аппаратом возникли новые представления и новые физические картины, в более простой форме воплощающие те же основные черты теории, которые дают количественные результаты при математической трактовке вопроса. Задачей настоящей статьи является описание особенностей этих новых представлений и демонстрация того, каким образом они объясняют свойства щелочных металлов. Притом особенное внимание будет уделено натрию, так как этот металл наиболее полно исследован и с теоретической, и с экспериментальной стороны.

Нет сомнения, что металлург начинает чувствовать себя несколько беспокойно, когда он обнаруживает, что физика металлов будет обсуждаться применительно к щелочным металлам. Он знает, что эти элементы в металлическом состоянии имеют ничтожное значение с точки зрения металлургии и что обращение с ними крайне затруднительно и неудобно даже в лабораторных условиях, и ему кажется, что физик проявляет непонятное и необоснованное упрямство, выбирая объектом своих исследований именно эти, столь бесплодные в практическом отношении случаи.

<sup>1)</sup> J. Appl. Physics, **10**, 543, 1939. Перевод Н. С. Хлебникова.

Аналогичным образом физик чувствует себя несколько разочарованным тем, что металлургия занимается по преимуществу такими сложными случаями, как железоуглеродные сплавы, сложность которых в настоящее время он не может надеяться преодолеть. Вероятно, физику легче понять деятельность металлурга, чем наоборот, ибо ясно, что в большинстве случаев последний не свободен в выборе объектов исследования и должен посвящать себя тому направлению, которое дает немедленные практические результаты. С другой стороны, физик может быть в значительной мере свободен в выборе, но при этом он, естественно, выбирает те проблемы, которые он может надеяться разрешить. В любой новой области это означает обращение к простейшим задачам. В этой статье мы попытаемся показать, в частности, почему с точки зрения физика-теоретика щелочные металлы представляются простейшими.

Орудием, которое оказалось столь эффективным в решении проблем физики, связанных с отдельными атомами, явилось волновое уравнение Шредингера. Первоначально уравнение Шредингера было применено к простейшим системам, состоящим из свободных атомов и ионов, и позднее — к молекулам. Оно было использовано также в применении к ионным кристаллам, которые являют собой простейший случай твердого тела, представляя собрание свободных ионов. Однако, при использовании уравнения Шредингера применительно и металлам возникли трудности, обусловленные наличием в них так называемых свободных электронов.

Свободные электроны сообщают металлу его свойства высокой электропроводности и металлического блеска. Эти электроны свободны в том смысле, что они всегда готовы поддаваться влиянию электрического поля и, при его наличии, двигаться сквозь кристалл, создавая электрический ток. Путем изучения поведения этого тока в случае быстропеременных электрических полей, существующих в световых волнах, т. е., иначе говоря, путем изучения оптических свойств металлов, оказывается возможным экспериментально определить количество свободных электронов в металле. Как оказалось, в случае щелочных металлов каждому атому соответствует один свободный электрон. Несмотря на то, что свойства свободных электронов были хорошо изучены и наличие их не являлось препятствием с точки зрения объяснения электрических свойств металлов, они не могли вначале быть уложены в стройную схему, которая столь же хорошо могла бы описать и другие свойства металлов. Только в 1933 г. работа Вигнера и Зейца открыла новые пути в количественном рассмотрении проблемы металлов, которые привели к результатам, изложенным ниже<sup>1</sup>.

Каким образом возникают свободные электроны? Чтобы ответить на этот вопрос применительно к случаю металлического натрия, рассмотрим свободный атом натрия. Такой атом состоит из ядра, имеющего заряд  $+11e$ , окруженного одиннадцатью электронами. Ядро примерно в 4000 раз тяжелее окружающих его одиннадцати электронов и может рассматриваться как более или менее неподвижный центр. Одиннадцать электронов атома натрия нельзя рассматривать как вполне одинаковые. Они должны быть разбиты на две группы соответственно

своему расположению относительно ядра. Первая группа, состоящая в случае натрия из одного электрона, — группа валентных электронов. (Этот электрон, как мы увидим далее, становится свободным электроном металла.) Вторая группа состоит из десяти внутренних электронов. Это подразделение является прямым следствием надежно установленных квантово-механических законов, тех же самых законов, которые объясняют строение периодической системы элементов, давая тем самым одно из лучших подтверждений всех построений квантовой механики. В случае атома натрия валентный электрон движется по орбите, значительно более удаленной от ядра, чем те, по которым обращаются ядерные электроны, относительно весьма тесно связанные с ядром.

Одним из следствий законов квантовой механики является то, что выражения, подобные такому: «движется по орбите», теряют свой точный смысл, когда речь идет об электроне. Мы не должны представлять себе электроны движущимися по вполне определенным траекториям. Согласно квантовой механике движение электрона описывается волновыми функциями, не указывающими точно пути, по которому следует электрон, но дающими лишь значения вероятности нахождения электрона в определенном месте. На рис. 1 внешнее кольцо со слабой штриховкой изображает волновую функцию валентного электрона. В трехмерном изображении это кольцо дало бы сферическую оболочку. Внутренняя темная область изображает сравнительно весьма высокую среднюю плотность заряда, создаваемую десятью ядерными электронами. Следствием такого расположения является то, что для удаления из атома валентного электрона требуется сравнительно небольшая энергия.

Если валентный электрон покинул атом, то этот последний обращается в ион, состоящий из ядра и ядерных электронов. Энергию, связанную с атомом, обычно выражают в электрон-вольтах: 1 электрон-вольт (eV) представляет собой энергию, необходимую для того, чтобы перевести один электрон через разность потенциалов в 1 V. При выражении в этих единицах энергия, необходимая для отрыва валентного электрона от атома натрия, т. е. энергия ионизации атома натрия, равняется 5,12 eV.

Внутренние электроны связаны гораздо сильнее. Для того, чтобы удалить один из них (первый), в случае иона натрия необходима энергия в 47 eV. Эта энергия настолько велика, что при рассмотрении интересующих нас здесь вопросов мы можем считать, что с ионом вообще ничего не может произойти, и рассматривать атом как неделимую частицу — ион, — вокруг которой вращается валентный электрон.

Рассмотрим теперь поведение валентных электронов в твердом теле и посмотрим, почему они обращаются в свободные. На рис. 2,  $\alpha$  показано расположение атомов у металлического натрия в плоскости 110. Мы видим, что атомы расположены настолько близко один к другому,

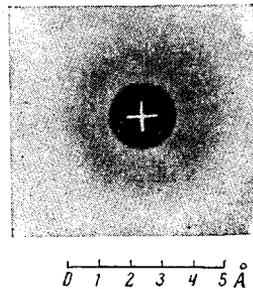


Рис. 1. Распределение электронов в атоме натрия по волново-механической теории

что валентный электрон каждого из них оказывается весьма близким и к соседним, — настолько близко, что он может покинуть свой атом и перейти к соседнему и таким образом перемещаться и дальше в решетке. Это описание, конечно, в высшей степени картинно. Правильным путем рассмотрения проблемы является применение уравнения Шредингера к валентному электрону, движущемуся в поле ионов, и в исследовании математической формы решения этого уравне-

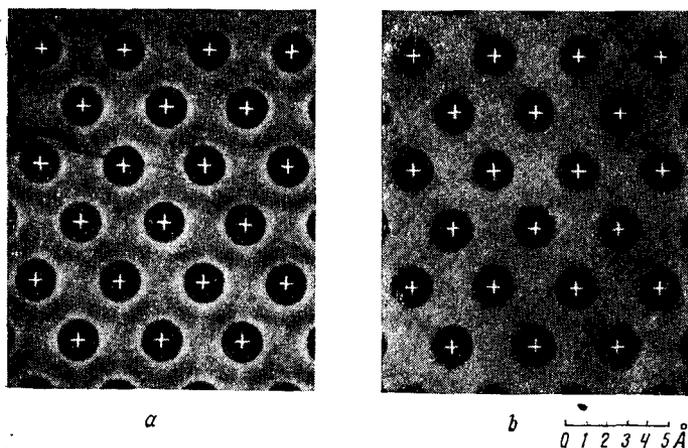


Рис. 2. Расположение атомов натрия в плоскости 110:

*a* — относительные размеры атомного распределения, *b* — предсказываемое теорией распределение электронов

ния. Однако, когда такое решение получено, то оказывается, что в ряде своих важнейших свойств оно соответствует приведенной выше весьма простой физической картине.

Валентные электроны в случае твердого натрия оказываются настолько свободными, что они могут путешествовать внутри кристалла и не являются локализованными около определенных атомов. Таким образом, получается весьма однородное распределение отрицательного электричества в кристалле, причем внутри отрицательного заряда вкраплены положительные ионы, как это показано на рис. 2, *b*. Это распределение не должно, однако, рассматриваться как жесткое; оно по своим свойствам скорее приближается к газу, частицами которого являются свободные электроны. Поэтому мы представляем себе твердый металл как однородный электронный газ, в котором свободно плавают ионы. На первый взгляд такое описание представляется неверным, так как оно кажется изображающим весьма подвижную и непрочную систему, что не соответствует свойствам твердых металлов, но, как мы увидим, оно приводит к результатам, находящимся в превосходном согласии с опытом в отношении твердости, модуля сдвига и сжимаемости, в весьма широком интервале давлений.

### ЭНЕРГИЯ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Рассмотрим, каким образом изменяется энергия определенного образца материала, когда мы подвергаем его давлению, сжимая элементарную ячейку, но не меняя ее формы. Эта энергия представляет собой кинетическую энергию движения электронов в электронном газе, плюс электростатическое взаимодействие между этими электронами и ионами. Сюда не входит энергия теплового движения, так как кинетическая энергия электронов является не следствием термического возбуждения, но имеет в своей основе квантово-механическую природу электронного газа. Вычисления величины энергии  $E$  для натрия при различных значениях объема  $V$  были произведены Бардином<sup>2</sup>. Полученные им результаты изображены на рис. 3, где в качестве независимого переменного взят не объем, но величина постоянной решетки, т. е. длина ребра элементарной ячейки. Для показанной на рис. 3 кривой не существует вполне точного аналитического выражения, но с достаточным приближением она может быть выражена уравнением

$$E = \frac{A}{V} + \frac{B}{V^{2/3}} - \frac{C}{V^{1/3}}, \quad (1)$$

где  $A$ ,  $B$  и  $C$  — константы, определяемые из теории атома. При абсолютном нуле температуры и давлении, равном нулю, устойчивое состояние системы изображается минимумом кривой. Во

всяком выражении для энергии состояние, соответствующее ее нулевому значению, может быть выбрано произвольным образом. В случае уравнения (1) в качестве такого состояния выбрано то, в котором электроны и ионы полностью разделены. Мы видим, таким образом, что для перевода данного вещества из состояния с наименьшей энергией в то, в котором ионы и электроны разделены, требуется количество энергии, равное 6,13 eV на атом, или 141 кг·кал на грамм-атом. Эта энергия превосходит энергию, необходимую для испарения вещества в виде нейтральных атомов, на величину, равную энергии ионизации. Из этого мы находим для теплоты испарения или для энергии образования величину 6,13 — 5,12 = 1,01 eV на атом, или 23 кг·кал на грамм-атом. Последняя величина получена чисто теоретическим путем и находится в хорошем согласии с экспериментальным значением 26 кг·кал на грамм-атом. Минимум теоретической кривой должен соответствовать равновесной конфигурации металла. Для этой точки мы находим значение постоянной решетки в 4,53 Å; экспериментальное значение этой величины 4,25 Å. Из кривизны кривой в этой точке мы можем

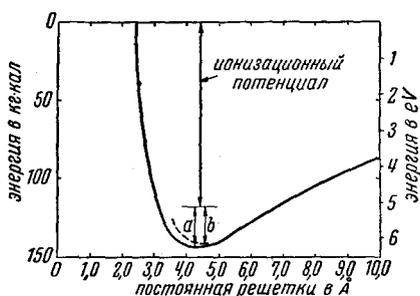


Рис. 3. Энергия (в килокалориях на грамм-атом и в электрон-вольтах на атом) в функции постоянной решетки:

$a$  — теоретическая кривая,  $b$  — приближение третьего порядка к экспериментальной кривой по данным табл. 2

определить сжимаемость  $K$ ; сравнение теоретических и экспериментальных значений сжимаемости дано в табл. 1.

Таблица 1

Металл	Постоянная решетки (Å)	Теплота испарения (кг· кал/моль)	Сжимае- мость (см <sup>2</sup> /дин)	
Литий	Теор. . .	3,49	34	$8,4 \cdot 10^{-12}$
	Эксп. . .	3,46	39	$7,4 \cdot 10^{-12}$
Натрий	Теор. . .	4,53	23	$12,0 \cdot 10^{-12}$
	Эксп. . .	4,25	26	$12,3 \cdot 10^{-12}$

Вернемся теперь к нашей картине металла и проследим в ней происхождение трех слагаемых правой части уравнения (1). Простейшим из них является второй член, который возникает в результате подсчета энергии электронного газа. Когда атомы находятся в состоянии плотной упаковки, как схематически показано на рис. 2, каждый из электронов оказывается движущимся в поле положительных ионов, которые его притягивают, и отрицательных электронов, со стороны которых он испытывает отталкивание. Так как число электронов и ионов одинаково, то эти силы, в первом приближении, уравновешивают друг друга и электроны ведут себя, как если бы они являлись незаряженными частицами, движущимися в пустом пространстве. Такая система незаряженных частиц образует газ, подчиняющийся вполне определенным законам, не тем, правда, которым подчиняются обычные газы, но законам, хорошо известным в квантовой механике и называемым законами вырожденного электронного газа. Согласно этим законам средняя энергия одного электрона, образующего газ, дается выражением

$$\frac{3\hbar^2}{40m} \left( \frac{3}{\pi V} \right)^{2/3} = 21,6 \frac{1}{V_1^{-2/3}} \text{ eV}, \quad (2)$$

где  $V_1$  — объем, приходящийся на один электрон и выраженный в кубических ангстремах,  $\hbar$  — постоянная Планка и  $m$  — масса электрона. Энергия, соответствующая одному грамм-атому электронов, равна

$$E_g = 359 \frac{1}{V^{2/3}} \text{ кг·кал},$$

причем здесь  $V$  изображает объем, занимаемый одним грамм-атомом и выраженный в кубических сантиметрах.

Эта энергия и дает второй член в уравнении (1) для энергии металла. Зная энергию, мы можем определить и величину давления

$$p = - \frac{dE_g}{dV} = 9,9 \cdot 10^6 V^{-5/3} \text{ ат}, \quad (3)$$

где  $V$  опять обозначает объем, занимаемый одним грамм-атомом вырожденного газа.

Мы видим, что поведение вырожденного газа весьма существенным образом отличается от поведения классического газа в том отношении, что оно не зависит от температуры. Вообще говоря, это не совсем точно: и давление, и энергия вырожденного газа зависят от температуры. Однако, эта зависимость настолько слаба, что в нашем рассмотрении мы этими эффектами вправе пренебречь. Мы видим, далее, из нашего уравнения (3), что давление имеет всегда положительный знак, т. е., что электронный газ всегда стремится расширить металл. Поскольку металл не разлетается, очевидно, существуют силы, действующие в обратном направлении и уравнивающие давление электронного газа. В уравнении (1) этим силам соответствует третий член. Происхождением своим они обязаны электростатическому взаимодействию, которым мы пренебрегли в нашем (соответствующем первому приближению) рассмотрении электронного газа.

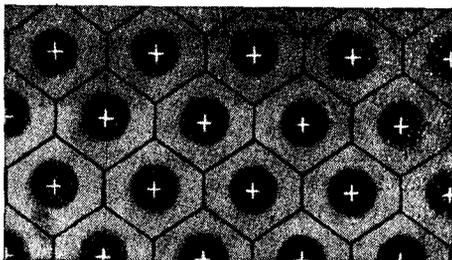


Рис. 4. Разделение решетки на нейтральные многогранные ячейки

Электростатическая энергия металла имеет своим источником взаимодействия трех типов: между ионами, между ионами и электронами и между электронами. На рис. 4 показана схема разделения решетки металла на многогранные элементарные ячейки, посредством которой мы сведем рассмотрение взаимодействий всех перечисленных типов к рассмотрению только одного электронно-ионного взаимодействия, причем только в пределах одной ячейки. Ячейки рис. 4 построены таким образом, что в каждую из них включен один ион и та часть электронного газа, которая находится к данному иону ближе, чем к любому из других. Каждая из ячеек электрически нейтральна,

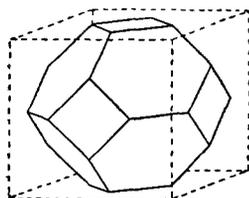


Рис. 5. Трехмерное изображение элементарной ячейки

так как положительный заряд иона компенсируется соответствующим объемом электронного газа. Кроме того, каждая такая ячейка представляет собой довольно хорошее приближение сферы. Это можно видеть из рис. 5, где дано трехмерное изображение элементарной ячейки.

Нейтральный объем — сферической формы — не создает электрического поля вне себя. Поэтому, если бы наши многогранники действительно являлись сферами, они не действовали бы электростатически друг на друга, и мы могли бы вычислять электростатическую энергию, рассматривая только одну сферу в отдельности. В действительности, многогранные ячейки действуют электростатически одна на другую. Однако, если вычислить эти силы, оказывается, что они весьма малы. Это дает нам право пренебречь ими в нашем дальнейшем

рассмотрении<sup>1)</sup> и вычислять электростатическую энергию как энергию нейтральных многогранных элементарных ячеек.

По мере уменьшения размеров решетки ячейки также уменьшаются, и электронный газ оказывается более плотно упакованным вокруг положительных ионов. Так как положительное и отрицательное электричество взаимно притягиваются, то это означает уменьшение потенциальной энергии. Поскольку, далее, энергия взаимодействия двух зарядов изменяется обратно первой степени расстояния между ними, мы находим, что эта энергия оказывается обратно пропорциональной постоянной решетки (поскольку постоянная решетки является мерой того, насколько далеко в среднем электронное облако находится от иона). Вследствие того, что, с точностью до постоянного множителя, постоянная решетки выражается через объем  $V$ , как  $V^{1/3}$  в уравнении энергии, мы для соответствующего слагаемого имеем  $-CV^{1/3}$ . Это слагаемое входит с отрицательным знаком, так как связано с силами притяжения. Действие этих сил обратно давлению электронного газа, и они достаточно велики для того, чтобы его преодолеть. Таким образом, этот член изображает энергию связи. При определенных упрощающих предположениях теория дает для  $C$  величину в  $673 \text{ кг}\cdot\text{кал}$ .

Происхождение первого члена в уравнении энергии (1) не может быть разъяснено посредством элементарных рассуждений. Он обусловлен волновой природой электронов. Электрон, движущийся в поле иона натрия, имеет определенную, характерную для этого состояния волновую функцию, которой, грубо говоря, свойственна определенная длина волны. Поскольку кристалл также характеризуется некоторой длиной, а именно — постоянной решетки, то мы можем ожидать существования в уравнении энергии члена, зависящего от соотношения этих длин. Этот член всегда имеет положительный знак и, следовательно, отвечает силам, стремящимся расширить решетку.

Волново-механические рассуждения, подобные тем, которые необходимы при рассмотрении первого члена в уравнении энергии, нужны для уточнения вопроса о степени «свободности» электронного газа в металле. То обстоятельство, что электронный газ не вполне свободен, проявляется в величине константы  $B$ , значение которой отклоняется от присущего идеальному вырожденному газу, равного  $359 \text{ кг}\cdot\text{кал}$ .

Мы уже ссылались в связи с табл. 1 и рис. 3 на вычисления, произведенные Бардином. В его работе энергия была рассчитана как функция объема, причем минимальное значение энергии оказалось

<sup>1)</sup> Из этого рассуждения как будто следует, что, поскольку между отдельными ячейками не существует значительных сил, ничто не удерживает их вместе и кристалл должен развалиться на отдельные ячейки. Это, однако, не так, потому что электроны в действительности непрерывно переходят из ячейки в ячейку, и если бы решетка расширилась, то никаких пустот между ячейками не образовалось бы. Во всех случаях при рассмотрении решеток в равновесном состоянии не легко установить точно, каким образом действуют силы притяжения между атомами. Обычный метод — и единственный, которого мы будем придерживаться, — состоит в том, чтобы показать, что энергия кристалла как целого является для определенного расположения атомов (для равновесного расположения) минимальной. При этом силы притяжения возникают как следствие того, что при любом изменении расположения атомов происходит увеличение энергии системы.

соответствующим постоянной решетки в  $4,53 \text{ \AA}$ . Если металл сжимается в результате приложения внешнего давления, — значение энергии изменяется. Анализируя ход изменения энергии, возникающего при изменении объема от его равновесного значения  $V_0$ , Бардин на основании развитой им теории вычислил зависимость сжимаемости от относительного сжатия  $\frac{\Delta V}{V_0}$ , причем получил результаты, показанные на рис. 6 (пунктир). Экспериментальные кривые, полученные Бриджменом в лаборатории Гарвардского университета при использовании давлений до  $40\,000 \text{ ат}$ , нанесены на том же рисунке (сплошные кривые). Мы видим, что согласие между теорией и опытом в широком интервале значений сжатия столь же хорошо, как и для равновесного состояния. Проведение полных вычислений для других щелочных металлов не является осуществимым, но для них возможно сравнить теорию и опыт, определив постоянные  $A$ ,  $B$  и  $C$  в уравнении энергии (1) по данным эксперимента. Найдя значения этих постоянных, мы можем использовать уравнение (1) для предсказания других экспериментальных результатов. Способ, примененный Бардином в этом направлении, состоял в следующем.

Константы  $A$ ,  $B$  и  $C$  определялись на основании допущений: а) что уравнение (1) имеет минимум при наблюдаемом атомном объеме; б) что величина энергии, даваемая уравнением (1) в минимуме (т. е. энергия связи), совпадает с экспериментальным значением этой величины; с) что сжимаемость, рассчитанная по уравнению (1) (она определяется кривизной кривой в минимуме), совпадает с экспериментальным ее значением. Эти три условия достаточны для нахождения  $A$ ,  $B$  и  $C$ . Полученные для них значения даны в табл. 2.

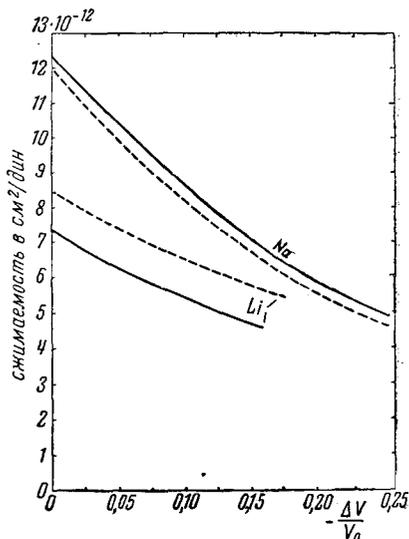


Рис. 6. Сжимаемость в функции сжатия. Сплошные кривые — экспериментальные, пунктирные — теоретические

Таблица 2

Эмпирические значения констант уравнения (1) в  $\text{кг} \cdot \text{кал/моль}$

Константы	Теоретические значения	Экспериментальные значения				
		Li	Na	K	Rb	Cs
$A$	—	250	1 450	3 170	3 170	3 470
$B$	359	660	142	—373	—121	0
$C$	673	700	640	570	615	654

Далее вычислялось относительное сжатие, создаваемое определенным внешним давлением по уравнению (1). Результаты этих вычислений показаны на рис. 7 вместе с экспериментальными данными Бриджмена. Как легко видеть, совпадение тех и других результатов является весьма хорошим. Степень согласия результатов становится особенно поразительной и приобретает характер весьма веского доказательства справедливости уравнения (1), если мы вспомним, что все данные, использованные для вычислений, относились к одному лишь состоянию металла, соответствующему давлению, равному нулю. Это означает, что уравнение (1) представляет собой настолько хорошее приближение к истинному соотношению между энергией и объемом, что мы можем с успехом использовать его в целях экстраполяции от нормального состояния металла к состояниям при весьма высоких давлениях, когда степень сжатия  $\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)$

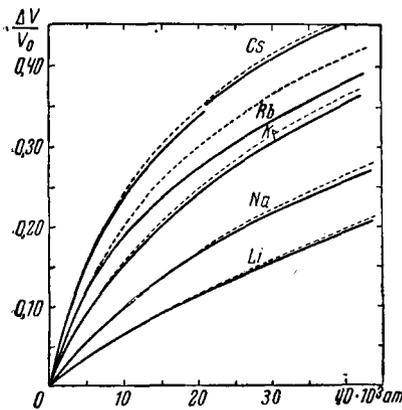


Рис. 7. Степень сжатия в функции давления. Сплошные кривые — экспериментальные, пунктирные — теоретические

близка к  $50\%|_0$ , как это имеет место в случае цезия. Далее, необходимо обратить внимание на то, что при определении констант  $A$ ,  $B$  и  $C$  мы использовали энергию связи. Несомненно, что, поскольку дело касается эксперимента, связь между этой величиной и данными рис. 7 представляется весьма отдаленной. Тем не менее энергия связи используется при определении констант уравнения (1); когда они определены, то уравнение (1) оказывается в хорошем согласии с опытом. И энергия связи, и давление, производимое сжатием, обусловлены, конечно, одной и той же причиной — взаимодействием между ионами и электронами. Уравнение (1) представляет собой попытку связать различные свойства этих сил с соотношением между энергией и объемом. Успех этой попытки применительно к столь широкому интервалу давлений является убедительным свидетельством правильности новой теории и лежащей в ее основе физической картины.

Схема металла, о которой мы говорили, изображающая его как положительные ионы, плавающие в электронном газе, не является в своих общих чертах новой. Классическая теория металлов, разработанная Друде и Лоренцом, также основывалась на представлении об электронном газе. Однако, поведение электронного газа, предсказывавшееся классической теорией, не соответствовало действительности во многих отношениях: давление, производимое им, оказывалось слишком малым, неправильными оказывались изменения свойств этого газа под влиянием температуры (к этому мы еще вернемся ниже) и электроны представлялись группирующимися вокруг ионов, вместо

и электроны представлялись группирующимися вокруг ионов, вместо

того чтобы создавать равномерно распределенный заряд. Ниже мы увидим, что равномерное распределение заряда представляет собой одну из характерных черт новой теории. Существенная черта прежней теории — идея о наличии в металле свободных электронов — сохранена в новой теории, но, поскольку дело касается количественной стороны вопроса, то волново-механическая модель имеет целый ряд резких отличий от классической. Важная роль этих изменений становится очевидной, если вспомнить о хорошем согласии между новой теорией и экспериментом, продемонстрированным выше в табл. 1 и на рис. 3, 6 и 7.

### УПРУГОСТЬ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Сравнение теории с опытом до сих пор обсуждалось лишь для равновесного состояния и однородного сжатия. Мы должны посмотреть теперь, каким образом теория объясняет упругость, т. е. эластичное сопротивление сдвигу.

Сопротивление сдвигу возникает просто вследствие электростатического отталкивания ионов. Ионы стремятся удалиться один от другого на возможно большие расстояния, но удерживаются в своих положениях притяжением электронного газа. Это предотвращает разрывание кристалла силами отталкивания. Однако, при любом значении объема кристалла ионы, естественно, располагаются таким образом, чтобы быть как можно дальше друг от друга, и теория показывает, что это ведет к образованию правильной решетки, например, объемно-центрированной. На рис. 8 показано в сильно преувеличенном виде действие сдвига на правильную решетку. Из этого рисунка видно, что сдвиг ведет к уменьшению среднего расстояния между положительными ионами, а следовательно, — к увеличению энергии кристалла. Таким образом, для сдвига мы должны совершить работу и, значит, приложить к металлу силы, создающие упругое напряжение в металле, который таким образом проявляет свою прочность.

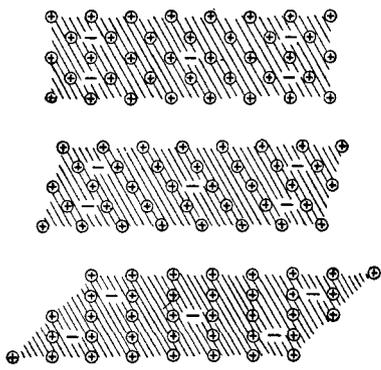


Рис. 8. Влияние электростатического взаимодействия на сдвиг

Количественное определение величины этих сил может быть произведено при помощи классической электростатики. В этих вычислениях необходимо, однако, учитывать плотность заряда электронного газа. На основе допущения, что электронный газ распределен равномерно (подчеркнем, что это допущение подтверждается новыми волново-механическими вычислениями, но не прежней классической теорией), были вычислены модули сдвига различных металлов. Упругость анизотропных кристаллов различна в различных направлениях, но для кубического кристалла, к каковому типу принадлежит натрий, его упругие свойства полностью определяются заданием модуля по двум

разным направлениям. Первые два столбца табл. 3 содержат вычисленные и измеренные значения модуля для натрия.

Таблица 3  
Упругие константы натрия ( $\text{дин}/\text{см}^2$ )

Значения модуля	$C_{11} - C_{12}$	$C_{44}$	$\frac{1}{K} = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12})$
Вычисленное	$1,41 \cdot 10^{10}$	$5,8 \cdot 10^{10}$	$8,3 \cdot 10^{10}$
Наблюденное	$1,45 \cdot 10^{10}$	$5,9 \cdot 10^{10}$	$8,1 \cdot 10^{10}$

Вычисленные значения постоянных, приведенные в этой таблице, были получены К. Фуксом<sup>3</sup> из Бристольского университета на основе электростатических соображений, которые только что были изложены, и с учетом равномерного распределения электронного газа. Если пользоваться представлением о неравномерном его распределении, подобном, например, изображенному на рис. 2,а, то получаются совершенно другие величины. Что касается экспериментальных данных табл. 3, то они были получены Кимби и Зигелем<sup>4</sup> из Колумбийского университета, причем уже после того, как результаты Фукса были опубликованы. Удовлетворительное согласие между теорией и экспериментом в части упругих констант натрия представляет собой еще одно доказательство правильности физических представлений, связанных с новой теорией.

Последний столбец табл. 3 и таблица 4 приведены для полноты информации. В табл. 3 даны значения объемного модуля  $\frac{1}{K}$ , который представляет собой величину, обратную рассматривавшейся нами выше сжимаемости. Величины, приведенные в табл. 4, полностью описывают упругие свойства натрия, и по ним, в случае надобности, можно найти так называемые упругие константы  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  и  $C_{44}$ .

Таблица 4

Электростатическая часть упругих констант (цифры даны в  $\text{дин}/\text{см}^2$ , причем  $a$  — постоянная решетки в ангстремах)

Упругие константы	Объемно-центрированная	Гранецентрированная
$C_{11} - C_{12}$	$4,56 \cdot 10^{12} \frac{1}{a^4}$	$9,65 \cdot 10^{12} \frac{1}{a^4}$
$C_{44}$	$17,0 \cdot 10^{12} \frac{1}{a^4}$	$43,3 \cdot 10^{12} \frac{1}{a^4}$

В табл. 3 дана формула Фукса для модуля упругости в случае гранецентрированной и объемно-центрированной решеток, полученная при помощи классической теории с учетом равномерного распределения электронного газа.

Доказательства, приведенные нами выше в пользу правильности новой теории, касались наиболее простых свойств щелочных металлов, а именно, их энергии и изменений ее при небольших упругих

деформациях. Мы не будем подробно обсуждать электрические, магнитные и термические свойства щелочных металлов, которые столь же хорошо описываются новой теорией; вместо этого мы ограничимся кратким резюме, считая, что материал, изложенный выше, в достаточной мере свидетельствует о верности теории. Существенные черты физической картины металла согласно новой теории состоят в том, что валентные электроны атомов равномерно распределяются внутри кристалла, образуя вырожденный электронный газ. Свойства этого газа обусловлены определенными квантово-механическими законами, и его энергия может быть вычислена. Положительные ионы свободно плавают в этом газе. Противоположные тенденции электронного газа — расширяться — и положительных ионов — удерживать его от расширения — компенсируют друг друга и создают равновесное состояние. Ионы взаимно отталкиваются и располагаются вследствие этого в правильную решетку.

### НЕСОСТОЯТЕЛЬНОСТЬ ПРЕЖНЕЙ ТЕОРИИ

Рассмотренная выше новая картина строения металла находится в сильном противоречии с прежней, связанной с представлениями о «междуатомных силах» в металле. Согласно этой последней каждый атом в твердом веществе сохраняет свою целостность и притягивает или отталкивает другие атомы в соответствии с законами, управляющими междуатомными силами. В новой картине положение оказывается более сложным. Атомы уже не сохраняются как целое, но отдают свои валентные электроны, образуя электронный газ. Взаимодействия, возникающие в этом случае, нельзя уже, конечно, считать «междуатомными». Вместо междуатомных сил появляются силы нового типа, как, например, давление электронного газа.

Выше мы видели, что новая точка зрения с успехом объясняет результаты эксперимента; это, однако, не является достаточным основанием для того, чтобы отвергнуть прежние, более простые представления. Мы должны поэтому непосредственно показать, что прежняя картина оказывается несостоятельной.

Неприменимость представления о междуатомных силах к случаю металлов проистекает из того обстоятельства, что оно стремится объяснить и сопротивление металла изменению объема, и его сопротивление сдвигу (которое не связано с изменением объема) одной и той же системой сил. Это поясняется рис. 9, где принято, что междуатомные силы действуют по линиям, соединяющим центры атомов. В верхней части рис. 9 изображена решетка в отсутствии внеш-

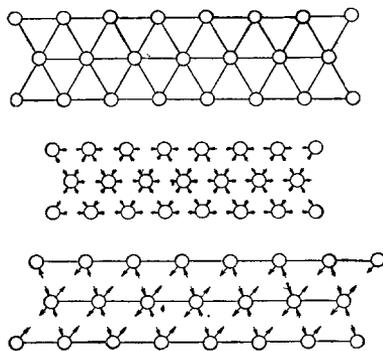


Рис. 9. Иллюстрация к представлениям Коши о центральных силах

них сил, в средней части — решетка, подвергнутая сжатию, и в нижней — случай сдвига. И при сжатии, и при сдвиге действующими оказываются одни и те же силы. Из этого вытекает предположение, что (поскольку силы одинаковы) модуль объемного сжатия можно выразить через модуль сдвига. Этот вопрос был разработан Коши, который нашел, что для кубического кристалла объемный модуль  $\frac{1}{K}$  связан с двумя модулями сдвига  $C_{44}$  и  $C_{11} - C_{12}$  уравнением

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{3} (C_{11} - C_{12}) + C_{44}.$$

Этот результат является вполне общим до тех самых пор, пока атомы взаимодействуют с силами, направленными по линиям их центров, и не ограничивается структурой, изображенной на рис. 9, где взаимодействуют только ближайшие соседи. В табл. 5 мы приводим данные, необходимые для проверки условия Коши для нескольких

Т а б л и ц а 5  
Проверка условий Коши (в единицах  $10^{10}$  дин/см<sup>2</sup>)

	$C_{11}-C_{12}$	$C_{44}$	$\frac{1}{K_{выч}} = C_{44} + \frac{1}{3} (C_{11}-C_{12})$	$\frac{1}{K_{эсп}}$	$\frac{K_{выч}}{K_{эсп}}$
Na	1,45	5,9	6,4	8,1	1,27
Cu	51	82	99	139	1,40
NaCl	33,9	12,7	24,0	24	1,00
CaF <sub>2</sub>	119	34	74	82	1,10

металлов и ионных соединений<sup>5</sup>. Как легко видеть, между вычисленными и наблюдаемыми значениями объемного модуля для металлов получаются сильные расхождения, причем вычисленные значения оказываются значительно меньше экспериментальных. На основе новых представлений это расхождение легко объяснимо: при сдвиге мы имеем дело только с электростатическим отталкиванием ионов, тогда как при сжатии наряду с этим действуют давление электронного газа и другие силы, ведущие к увеличению модуля сжатия. Для сравнения в той же таблице даны цифры для ионных кристаллов, в которых отсутствует электронный газ. Силы, действующие между ионами, должны иметь типичный «междоатомный характер» и условие Коши должно удовлетворяться. Для других соединений, где имеются прямые валентные связи, например, для алмаза, мы должны ожидать, наоборот, расхождений между расчетными и экспериментальными данными.

#### О ВЛИЯНИИ ХОЛОДНОЙ ОБРАБОТКИ И ТЕРМИЧЕСКИХ ЭФФЕКТАХ

Теперь, когда мы можем считать твердо установленной предложенную картину металла (электронный газ с плавающими в нем положительными ионами), применим ее к вопросу, интересному с точки зрения металлургии, а именно, посмотрим — ведет ли холод-

ная обработка, сопровождающаяся уплотнением, к каким-либо изменениям в атомах металла. Высказывалось предположение, что холодная обработка металла ведет к нарушению связей между атомами, типичных для металла, и к образованию гомеоплярных связей. Другими словами, поставленный выше вопрос можно сформулировать так: происходят ли в атомах, в результате холодной обработки, такие изменения, что силы, действующие между ними до и после обработки, представляют собой силы различной природы?

Мы должны ответить на этот вопрос отрицательно. Рассмотрим прежде всего электронный газ. Очевидно, что, поскольку свободные электроны в металле имеют свойства газа, путем внешних воздействий этому газу невозможно сообщить изменений, которые не исчезли бы вместе с прекращением воздействия. Электронный газ может быть, например, сжат, как это имело место в опытах Бриджмена, но это сжатие не изменяет его характера, и, как только давление снимается, электронный газ вновь занимает свой нормальный объем. Дальше мы должны обратиться к ионам и выяснить, может ли случиться что-либо с ними — как с каждым в отдельности, так и с целым коллективом ионов. Говоря выше об атомах, мы указывали, что их валентные электроны могут быть отняты от них с большой легкостью, но что гораздо труднее отнять электрон у иона. Даже самых больших давлений, которые удалось получить Бриджмену, вряд ли достаточно для того, чтобы создать перекрывание внешних оболочек ионов, и они заведомо слишком малы для того, чтобы создать между ионами близость, достаточную для вырывания электронов. Прежде чем это можно будет осуществить, необходимо получить возможность создавать давления, по крайней мере в 20 раз большие, чем получал Бриджмен, и даже если бы удалось их получить в отдельных локализованных областях концентрированных напряжений, то ионы вернулись бы в нормальное состояние, как только была бы устранена внешняя причина напряжений. Существует еще и другая возможность изменения свойств ионов. Мы знаем, что атомы и ионы могут существовать в возбужденных состояниях, причем в этих случаях их свойства резко отличаются от таковых, соответствующих нормальному состоянию. Однако, возбуждение иона натрия требует давлений того же порядка, что и вторичная ионизация. Мы можем поэтому заключить, что никакая холодная обработка не может изменить свойств самих ионов, и мы можем по-прежнему рассматривать их как неизменные элементы положительного заряда, плавающие в электронном газе.

Существует другая возможность изменения свойств металла в результате создания в нем напряжений, заключающаяся в некотором изменении расположения ионов в новую и устойчивую систему. Подобного рода изменение, повидимому, имеет место в случае цезия при давлении около 20 000 ат, при той величине давления, где кривая для этого металла (см. рис. 7) претерпевает разрыв. Предполагается, что при давлениях, больших указанной величины, ионы располагаются в гранецентрированную решетку, возвращаясь при понижении давления к объемно-центрированной системе. На осно-

вании данных рентгеновского анализа образцов металлов, подвергнутых наиболее сильной холодной обработке, мы находим, что атомы располагаются так же, как и в хорошо отпущенном металле, за исключением наличия небольших натяжений. Эти натяжения имеют незначительный характер и исчезают в результате отжига. Несмотря на то, что эти натяжения слишком слабы для того, чтобы каким-либо образом изменить природу междоузельных сил, они, несомненно, влекут за собой образование на поверхности металла системы частиц с внутренними напряжениями, которая, в частности, может затруднять движение плоскостей сдвига и тем увеличивать твердость. Теории, рассматривающие свойства металлов в этом аспекте, находятся сейчас еще в зачаточном состоянии<sup>6</sup>, и мы не будем обсуждать их здесь более подробно.

Рассуждения, приведенные выше, были основаны на рассмотрении щелочных металлов. Иногда указывают, что, поскольку эти металлы не обнаруживают увеличения твердости при холодной обработке, обсуждение их свойств в применении к этим вопросам не является уместным. Мы не можем согласиться с таким взглядом прежде всего по следующей причине. Опыты с натрием, проведенные при комнатной температуре, которая составляет около 0,8 его температуры плавления, по абсолютной шкале эквивалентны соответствующим опытам с медью при 800° или с железом при 1200°. При столь высоких температурах процесс отпуска металла идет настолько быстро, что никакого влияния холодной обработки заметить невозможно. Поэтому нам кажется, что проведение опытов по холодной обработке щелочных металлов при температуре жидкого азота дало бы совершенно иные результаты.

Кроме того, мы должны напомнить, что теоретические соображения, примененные к щелочным металлам, в той же степени применимы и ко всем другим. Мы можем считать поэтому, что наша картина электронного газа с плавающими в нем положительными ионами (объясняющая данные опыта в интервале давлений, много больших, чем те, с которыми приходится иметь дело на практике) исключает возможность каких-либо изменений в атомах в результате холодной обработки, т. е. таких изменений, которые сказывались бы на типе сил, действующих в металле.

До сих пор в наших рассуждениях совершенно не фигурировала температура. Мы ограничивали наше рассмотрение областью низких температур, где устойчивое состояние системы есть состояние с минимальной энергией. Вопрос о влиянии температуры на металлы представляет собой настолько обширный раздел теории, что мы не можем останавливаться здесь на нем подробно и вынуждены ограничиться рассмотрением двух наиболее важных обстоятельств.

Когда металл подвергается нагреванию, он поглощает энергию. Как утверждает теория, эта энергия почти полностью расходуется на приведение ионов в колебание. При температурах, много меньших температуры плавления, амплитуда этих колебаний мала по сравнению с постоянной решетки, так что ионы остаются вблизи своих положений равновесия. Как мы уже указывали выше, для изменения иона

требуются весьма большие энергии, настолько большие, что сколько-нибудь значительных количеств термически возбужденных ионов нельзя ожидать при температурах ниже  $200\,000^\circ$ . Таким образом, за исключением колебаний в результате изменений температуры ионы остаются неизменными (они, например, не расширяются). По причине особых свойств вырожденного электронного газа образующие его электроны не испытывают заметных изменений при изменении температуры в обычных пределах. Поэтому, как и отмечалось выше, вся энергия при нагревании металла расходуется на приведение ионов в колебание около их положений равновесия. На этом основана теория теплоемкости металлов.

Второй вопрос, на котором мы остановимся, это тепловое расширение. Причиной его является то обстоятельство, что металл легче расширяется, чем сжимается. На рис. 6 мы видели, что сжимаемость металла уменьшается по мере увеличения сжатия. Это означает, что чем сильнее металл сжимается, тем труднее становится сжимать его дальше. При термических колебаниях, совершаемых положительными ионами, различные части металла непрерывно расширяются и сжимаются в соответствии с этими колебаниями. Поскольку сжатие более затруднительно, чем расширение, результирующим эффектом оказывается то, что в среднем преобладает расширение. В макроскопических масштабах это дает измеримые изменения размеров. Степень сжатия и расширения возрастает с температурой, и, таким образом, макроскопическое расширение растет. Базирующиеся на этих представлениях теории оказались в состоянии предсказать правильные величины термического расширения на основе данных о сжимаемости (рис. 6) и удельной теплоемкости.

## ТЕОРИЯ ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ

В случае щелочных металлов ионы настолько удалены друг от друга, что взаимодействуют только электростатически. Для многих других металлов это не имеет места. Ионы в этих металлах упакованы настолько плотно, что их электронные оболочки перекрываются, и это создает добавочные отталкивательные силы. Отсутствие этих сил является одним из важных свойств щелочных металлов, упрощающих их изучение. В качестве примера рассмотрим медь. На рис. 10 представлено сравнение плоскости 111 меди с плоскостью 110 натрия, т. е. плоскостей, наиболее густо усаженных ионами в том и другом случае. Мы видим, что в случае меди ионы расположены много ближе друг к другу, настолько, что добавочная энергия, возникающая вследствие наложения электронных оболочек, должна быть принята во внимание. Эту энергию можно вычислить и сопоставить с другими видами взаимодействия. В табл. 6 (на стр. 270) как раз и сделано такое сопоставление, показывающее относительное значение различных типов сил, определяющих другие константы.

Легко видеть, что согласие теории с опытом является удовлетворительным и что упругие силы в случае меди имеют своей главной

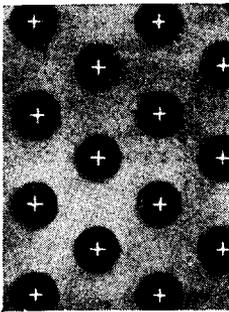
причиной наложение электронных оболочек. Поскольку и в этом случае главные силы принадлежат к междоатомному типу, мы могли

Таблица 6  
Сопоставление упругих констант (в единицах  $10^{10}$  дин/см<sup>2</sup>)

	Cu		Na	
	$C_{11}-C_{12}$	$C_{44}$	$C_{11}-C_{12}$	$C_{44}$
Электростатическое отталкивание . . . . .	5,7	26	1,43	5,3
Наложение электронных оболочек ионов . . . . .	45	63	-0,02	0,5
Полная величина . . . . .	51	89	1,41	5,8
Экспериментальные данные	51	82	1,45	5,9

бы ожидать, что условие Коши должно хорошо удовлетворяться и для меди. В табл. 5, однако, мы видели, что для меди расхождение оказывается сильнее, чем для натрия.

Теоретическое рассмотрение показывает, что условия Коши выполняются лишь в том случае, если ионы находятся в равновесии под действием собственных сил, как это, например, имеет место в случае хлористого натрия, но не тогда, когда они прижимаются друг к другу вследствие притяжения между ионами и электронным газом, как в данном случае.



a

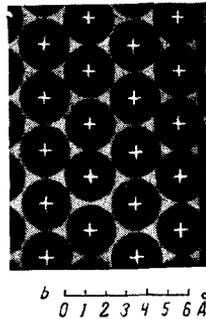


Рис. 10. Распределения электронов:

a — в натрия и b — в меди

Щелочные металлы являются простейшими с точки

зрения теории, потому что их ионы настолько удалены друг от друга, что энергия, возникающая за счет перекрытия электронных оболочек, весьма мала, а также вследствие того, что они имеют по одному валентному электрону на атом. Следующими в смысле простоты за щелочными металлами идут медь, серебро и золото, так как они, подобно щелочным металлам, отдают в электронный газ по одному электрону на атом и, кроме того, несмотря на значительный эффект наложения оболочек, соответствующие силы могут быть вычислены сравнительно просто. Последнее обусловлено тем, что ионы этих металлов состоят из «замкнутых» электронных оболочек и энергия их возбуждения велика. В случае других металлов каждый атом отдает в электронный газ по несколько электронов и, кроме того, обнаруживаются новые обстоятельства, о которых мы не упоминали ранее. Оказывается,

что электронный газ имеет определенные «критические» значения концентрации. Для гранецентрированной решетки теория предсказывает критическую концентрацию в 1,362 электрона на атом, а для объемно-центрированной решетки — в 1,48 электрона на атом. Эти величины образуют основу для объяснения установленных Юмом-Розери правил, гласящих, что  $\alpha$ -фаза (гранецентрированная) прекращает свое существование при концентрации электронов в 1,36 на атом и что  $\beta$ -фаза (объемно-центрированная) начинает существовать по достижении концентрации в  $\frac{2}{3} = 1,5$  (или приблизительно

в 1,48) электрона на атом. Наряду с изменением концентрации электронов здесь также имеют место и изменения междионных сил. Эти силы имеют очень сложный характер в элементах переходных рядов периодической системы, как, например, марганец, железо, кобальт, никель, молибден и др. В случае этих ионов силы взаимодействия представляют собой некоторую комбинацию сил электронного газа, отталкивания ионов, подобного тому, о котором мы говорили в применении к меди, и направленных валентностей, типичных для тетраэдральной структуры соединений углерода. Эти силы играют большую роль в случае переходных металлов и являются причиной как их высокой механической прочности, так и явлений ферромагнетизма. Несмотря на то, что с практической точки зрения несравненно более важным, чем понимание и объяснение свойств щелочных металлов, представляется понимание свойств переходных элементов, наличие упомянутых сильных междионных взаимодействий делает это гораздо более трудным. Тем не менее многие из существенных черт этих сил уже поняты, и часто теория может предложить правдоподобное объяснение наблюдаемых явлений.

В заключение мы можем указать, что картина металлического состояния, предложенная здесь, обладает достаточной гибкостью. Так, например, металлы и сплавы отличаются от валентных и ионных кристаллов тем, что они способны образовывать твердые растворы в широком интервале концентраций. Изложенная теория объясняет это тем, что атом растворяемого элемента ионизуется, отдает свои валентные электроны в электронный газ и замещает в виде иона один ион основного металла. Если атом растворяющегося металла не слишком велик и не слишком мал по сравнению с замещаемым атомом, его присутствие вносит в решетку лишь небольшие искажения. В валентном кристалле положение оказывается совершенно иным. Если чужеродный атом не обладает нужной валентностью, остаются несбалансированные валентные электроны и возникают значительные нарушения в окрестностях постороннего атома. Эти нарушения не могут устраниться, как в случае металла, путем отдачи лишних валентных электронов в электронный газ. Та же гибкость структуры объясняет и пластичность металлов. Легко понять, каким образом может происходить сдвиг в плоскости расположения ионов без того, чтобы произошли разрушительные изменения, как это случилось бы при наличии валентных связей или в структуре ионного кристалла. Металлы, обладающие более сильным взаимодействием между

ионами, должны поэтому быть по своим свойствам ближе к валентным кристаллам, тогда как щелочные металлы и благородные металлы оказываются более ковкими и текучими, как это и есть в действительности. Как мы указывали, между ионами переходных элементов, типичными представителями которых являются V, Cr, Mn, Fe, Ni, Mo, W, существуют наиболее сильные взаимодействия, соответственно чему эти элементы обнаруживают наибольшую прочность и наименьшую ковкость и текучесть.

Настоящая статья не претендует на роль полного обзора современного состояния теории металлов. Многие важные вопросы, как, например, магнитные и термические свойства металлов, термоионная и фотоэлектрическая эмиссия, а также электропроводность металлов, были или не затронуты вовсе, или обсуждены весьма поверхностно. Основной упор был сделан на сопоставление теоретических и экспериментальных данных о щелочных металлах. Этим преследовалась цель разъяснения и установления современной картины металла — картины, которая лишь недавно доказала свою ценность, дав возможность получить точные количественные предсказания, находящиеся в согласии с опытом. Мы полагаем, что эта картина послужит основой для дальнейшего прогресса в понимании металлов. Это — картина, изображающая металл как электронный газ, в котором плавают положительные ионы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. См., например, F. Seitz and R. P. Johnson, J. Appl. Physics, **8**, 84, 186, 246, 1937 (русск. перевод см. Успехи физич. наук, **23**, 89, 293, 1940); N. F. Mott and H. Jones, Theory of the Properties of Metals and Alloys, Oxford, 1936; J. C. Slater, Rev. Mod. Phys., **6**, 209, 1934; L. A. Du Bridge, Rev. Sci. Instr., **9**, 1, 1938; W. Shockley, Bell Syst. Techn. Journ., July, 1939.
2. J. Bardeen, J. Chem. Phys., **6**, 367, 372, 1938.
3. K. Fuchs, Proc. Roy. Soc., **157**, 444, 1936; **153**, 622, 1936; **151**, 585, 1935.
4. S. L. Quimby and S. Siegel, Phys. Rev., **54**, 293, 1938.
5. Данные для Na см. в п. 2 и 4; для Cu — в п. 3; для NaCl и CaF<sub>2</sub> — в таблицах Ландольта.
6. См. W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc., **168**, 302, 1938.