

## УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

## ИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ

537.311.31

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И АТОМНАЯ ДИНАМИКА  
В ЖИДКИХ МЕТАЛЛАХ

Успехи теории электрических свойств, развитой в работах Займана с сотрудниками<sup>1-3</sup>, явились важным стимулом для развития и усовершенствования исследований атомного строения и электронной кинетики в жидких металлах. Это определяется прежде всего тем обстоятельством, что теория впервые дала аналитическую связь длины свободного пробега электрона со структурным фактором жидкости:

$$\frac{1}{\lambda_Z} = \frac{3\pi}{2\sqrt{2}} \frac{Zm^{1/2}}{\hbar E_F^{3/2}} \frac{1}{4k_F^4} \int_0^{2k_F} S(k) |U_k|^2 k^3 dk; \quad (1)$$

здесь  $Z$  — валентность,  $E_F$ ,  $k_F$  — энергия и волновой вектор Ферми,  $m$  — масса свободного электрона,  $U_k$  — формфактор псевдопотенциала. Структурный фактор  $S(k)$  описывает межионные корреляции в расплаве. В отличие от кристалла, где  $S(k)$  равен сумме дельта-функций в узлах обратной решетки, в жидкости он имеет конечные значения в каждой точке обратного пространства. Структурный фактор может быть теоретически построен на основании а priori принятой (и, конечно, упрощенной) модели жидкого металла, либо извлечен из дифракционных экспериментов. Второй метод считается предпочтительным ввиду наличия данных о конкретном веществе. Отметим, однако, что используемая при этом экспериментальная интенсивность  $J(k)$  когерентного рассеяния рентгеновских лучей или нейтронов несет информацию лишь о парных корреляционных функциях, а одночастичное движение и высшие корреляции не учитываются.

Стремительное развитие теории псевдопотенциалов и подкупающая простота выражения (1) определили активный интерес к электрическим свойствам жидких металлов<sup>4</sup>. Следует отметить, что в большинстве исследований выражение (1) а priori принимается правильным, а несоответствия между рассчитанными и экспериментальными значениями кинетических коэффициентов объясняется инструментальными и методическими погрешностями определения  $S(k)$ , выбором шага интегрирования при машинном решении (1), способом аппроксимации  $S(k)$  в границе  $k = 0$ , несовершенством применяемых моделей псевдопотенциала. Поэтому основная масса работ выполнена в трех направлениях: прецизионное измерение электропроводности, термо-э. д. с. и коэффициента Холла в широкой области температур и давлений; усовершенствование моделей псевдопотенциала; структурные исследования.

В значительной мере благодаря успехам теории электрических свойств жидких металлов, в последние годы принципиально усовершенствована методика дифракционных экспериментов, как в отношении аппаратных решений, так и в части математической обработки полученных результатов<sup>5, 6</sup>. Повысилась разрешающая способность экспериментальных установок и точность съемки при малых углах рассеяния<sup>7, 8</sup>, результаты исследований табулируются. Исследована аналитичность зависимости  $S(k)$  по всей области интегрирования, особенно при малых значениях импульса<sup>9, 10</sup>. Усовершенствование техники дифракционных экспериментов позволило вскрыть ряд новых особенностей ближнего упорядочения в жидких металлах, что представляет несомненный самостоятельный интерес. В отношении электрических свойств прогресс в структурных исследованиях определил прежде всего однозначность расчетов сопротивления и термо-э. д. с., поскольку использование старых структурных данных вносило большой вклад случайностей в подобные расчеты.

В настоящее время разработан ряд моделей псевдопотенциалов<sup>11, 12</sup>, в той или иной мере пригодных для расчетов электронных свойств. Разумеется, различные модели псевдопотенциала существенно изменяют результаты расчета. Однако

© Главная редакция физико-математической литературы издательства «Наука», «Успехи физических наук», 1975 г.

сравнение большого количества экспериментальных данных по сопротивлению и термо-э. д. с. с теоретическими показывает, что вне зависимости от модели псевдопотенциала для большинства исследованных поливалентных металлов различие составляет порядка 20% и более по абсолютной величине<sup>13</sup>. Многочисленные исследования показывают, что имеющееся различие нельзя полностью отнести на счет инструментальной погрешности определения  $J(k)$ , равно как и несовершенства применяемой модели псевдопотенциала.

Теория Займана, основанная на борновском приближении, предполагает выполненным неравенство  $k_F \lambda \gg 1$ . Однако это неравенство далеко не очевидно для тяжелых поливалентных металлов. Кроме этого, само определение радиуса поверхности Ферми ввиду ее размытости для жидких металлов нуждается в уточнении.

Верхняя граница интегрирования в (1) предполагает резкую границу поверхности Ферми. Температурное размытие поверхности Ферми остается достаточно малым даже при 2000 °К. Однако в жидком металле, как частично разупорядоченной системе, должно иметь место дополнительное размытие  $\Delta k$  порядка  $\hbar/\tau$ , определяемое временем жизни каждой плоской волны. Показано<sup>14</sup>, что это обстоятельство может быть учтено путем введения в формулу (1) дополнительного множителя:

$$1 + A \frac{\hbar}{2\tau E_F} . \quad (2)$$

При  $\hbar/\tau$  порядка  $E_F/2$  учет размытия может привести к изменениям  $\lambda_Z$  на  $\pm 10\%$ . Однако, согласно Марчу<sup>15,16</sup>, вряд ли разумно предполагать в любых жидких металлах размытие поверхности Ферми более 10%. В частности, подставляя  $\Delta k \approx 1/\lambda$ , для натрия, ртути, свинца и висмута получим соответственно

$$\frac{\Delta k}{k} = 0,007, 0,10, 0,11, 0,15.$$

Если эта оценка верна, то вклад (2) в длину свободного пробега невелик, порядка 2—3%. Однако условие  $k_F \lambda \gg 1$  не обязательно означает, что электроны приближенно описываются плоскими волнами<sup>21</sup>. Так, например, в кремнии, германии и соединениях А<sup>III</sup>В<sup>V</sup> значение  $\lambda$  весьма велико, но спектр и волновые функции электронов совсем не такие, как у свободных электронов. Поэтому приведенные значения степени размытия фермиевского радиуса далеко не очевидны.

Вывод о резко очерченной поверхности Ферми Марч подтверждает собственными расчетами межатомного потенциала  $\phi(r)$ , который в соответствии с этими расчетами имеет длинноосциллирующую форму, в то время как осцилляции должны быстро затухать при условии  $\Delta k/k > 0,1$ .

Изучение формы межзонного потенциала в жидких металлах в сравнении с таковой в жидком аргоне имеет принципиальное значение для описания металлической связи. Решению этой проблемы посвящено значительное количество работ<sup>15-20</sup>, результаты которых весьма противоречивы. Это обусловлено вполне объяснимыми обстоятельствами.

Известно, что вычисление  $\phi(r)$  производится на основании решения приближенных интегральных уравнений Борна — Грина, Перкуса — Йевица и гиперцепного, степень применимости которых к жидким металлам не до конца выяснена. Кроме того, при этих вычислениях межзонный потенциал рассчитывается из прямой и парной корреляционных функций, причем главную роль при его определении на больших расстояниях играет информация о малоугловом рассеянии, с наименьшей точностью получаемая из дифракционных экспериментов и поэтому наименее надежная. В работе Яковлева<sup>19</sup> проведен детальный анализ вводимых приближений и показано, что для корректного решения задачи определения  $\phi(r)$  необходимо уточнение существующих данных  $S(k)$  в области малых углов рассеяния.

Таким образом, на основании имеющейся информации о парном потенциале межзонного взаимодействия нельзя прийти к однозначному выводу о четкой очерченности поверхности Ферми в жидких металлах.

Непосредственную информацию о степени размытия поверхности Ферми могут дать эксперименты по авыяглядици позитронов в жидких металлах. Такие эксперименты проведены на твердой и жидкой ртути<sup>22</sup>. На основании наблюдавшегося в расплаве диффузионного спектра электронных импульсов авторы<sup>22</sup> пришли к выводу, что  $\Delta k/k_F \approx 0,2$ . Впрочем, согласно<sup>15</sup>, столь существенное размытие может быть результатом некорректной интерпретации результатов эксперимента.

Вероятность рассеяния в теории Займана рассчитывается в борновском приближении. В соответствии с этим рассматривается матричный элемент между состояниями  $\psi_1$  и  $\psi_2$ , представляющими плоские волны. Таким образом, полная волновая функция, включающая все рассеянные волны, модулирующие амплитуду и фазу падающей волны, заменяется плоской волной.

В целом нет оснований к использованию такого упрощения. В работе<sup>14</sup> показано, что при этом аппарат, используемый в борновском приближении, можно применять, лишь заменив истинный потенциал  $V(r)$  эффективным потенциалом  $V'(r)$ :

$$V'(r) = [1 + \gamma(r)] V(r), \quad (3)$$

где  $\gamma(r)$  может зависеть от  $k$  и, более того, из сферической симметрии потенциала  $V(r)$  не следует сферической симметрии  $\gamma(r)$ . Поэтому  $V'(r)$  может быть комплексным и зависеть как от величины  $k$ , так и от угла рассеяния. Для расчета рассеяния в борновском приближении с использованнем эффективного потенциала вместо истинного необходимо знать более высокие, чем бинарная, корреляционные функции.

Высшие корреляционные функции нельзя получить из дифракционных экспериментов, что затрудняет учет отклонения от борновского приближения. Однако, согласно оценке<sup>14</sup>, оно может быть существенным для поливалентных жидких металлов, где длина свободного пробега сопоставима с межатомным расстоянием.

Теперь обратимся к более детальному анализу влияния атомного строения (как в статистическом, так и в динамическом смысле) на электрические свойства жидких металлов. Новая информация по этому вопросу вытекает прежде всего из экспериментов по рассеянию медленных нейтронов, а также подтверждается результатами исследования свойств электронной кинетики.

Основная идея, на которой базируется теория Займана, состоит в том, что рассеяние электронов проводимости определяется теми же структурными свойствами, что и рассеяние рентгеновских лучей или нейтронов. Поэтому целесообразно проанализировать, сколь полную информацию о структуре мы получаем из дифракционных экспериментов.

В общепринятой теории рассеяния рентгеновских лучей анализируется только когерентное рассеяние. Некогерентное рассеяние дает непрерывный фон и при анализе не учитывается. Таким образом, рентгенография жидкостей дает интегральную информацию о парных корреляциях и не позволяет анализировать индивидуальное трансляционное движение атомов, а также высшие корреляции. Этот же вывод в равной мере относится также и к когерентному рассеянию медленных нейтронов. Согласно утверждению самого автора теории почти свободных электронов<sup>3</sup>, учет лишь парной корреляционной функции может оказаться недостаточным для описания рассеяния электронов в жидком металле.

Существенно отметить еще одну особенность взаимодействия рентгеновских лучей с расплавом — они сильно поглощаются, причем поглощение возрастает по мере увеличения атомного номера металла. Это обстоятельство имеет то важное преимущество, что можно практически пренебречь многократным рассеянием, и это, естественно, облегчает интерпретацию кривой интенсивности. Но большое поглощение ограничивает экспериментальную методику — рентгенография жидких металлов основана на отражении, а прохождение исключено для образцов реально достижимой толщины. В результате практически неисследованной оказывается область малых углов рассеяния.

В борновском приближении рассеяние медленных нейтронов системой  $N$  атомов можно описать при помощи функции  $S(\mathbf{k}, \omega)$ , определяющей вероятность передачи нейтрону энергии  $\hbar\omega$  системой, получающей импульс  $\hbar\mathbf{k}$ . Согласно Ван-Хову дифференциальное сечение рассеяния<sup>23</sup>

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} = Nb^2 \frac{K}{k_0} S(\mathbf{k}, \omega), \quad (4)$$

где  $b$  — «длина рассеяния», параметр, определяющий интенсивность рассеяния на ядре,  $K = k_0 - k$  ( $k_0, k$  — начальный и конечный волновые векторы).

Когерентную и некогерентную части рассеяния можно разделить, вводя понятие средней длины рассеяния  $\langle b \rangle$ , учитывающей с соответствующим весовым множителем статистическое распределение изотопов и спиновой эффект:

$$\frac{d^2\sigma^{\text{ког}}}{d\omega d\Omega} = N \langle b \rangle^2 \frac{K}{k_0} S^{\text{ког}}(\mathbf{k}, \omega), \quad (5)$$

$$\frac{d^2\sigma^{\text{неког}}}{d\omega d\Omega} = N [\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2] \frac{K}{k_0} S^{\text{неког}}(\mathbf{k}, \omega). \quad (6)$$

Здесь функции рассеяния  $S^{\text{ког}}(\mathbf{k}, \omega)$  и  $S^{\text{неког}}(\mathbf{k}, \omega)$  через двойное фурье-преобразование связаны с пространственно-временными корреляционными функциями  $(r, t)$ -пространства:

$$S^{\text{ког}}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \iint G(\mathbf{r}, t) e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)} d\mathbf{r} dt, \quad (7)$$

$$S^{\text{неког}}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \iint G_S(\mathbf{r}, t) e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)} d\mathbf{r} dt. \quad (8)$$

Функция  $G(\mathbf{r}, t)$  определяет пространственно-временную корреляцию плотности. Функция  $G_S(\mathbf{r}, t)$  описывает автокорреляционную часть  $G(\mathbf{r}, t)$ , дающую вероятность того, что атом, находящийся при  $t = 0$  в начале координат, в момент времени  $t$  окажется в точке  $\mathbf{r}$ . Очевидно, что функция  $G(\mathbf{r}, t)$  представляется суммой автокорреляционной функции и функции  $G_d(\mathbf{r}, t)$ , определяющей вероятность обнаружения атома в точке  $\mathbf{r}$  в момент  $t$ , если в начальный момент другой атом находился в начале координат.

Автокорреляционная функция  $G_S(\mathbf{r}, t)$  учитывает одночастичное движение, в то время как парные корреляции описываются общей пространственно-временной функцией. Таким образом, атомная трансляционная динамика описывается некогерентным рассеянием нейтронов.

В теории рассеяния рентгеновских лучей используется так называемое статическое приближение<sup>23</sup>. Сущность его состоит в следующем. Передаваемая атомам энергия принимается малой по сравнению с падающей энергией, поэтому  $k$  считается неизменной во всем диапазоне значений  $\omega$ , в котором происходит передача энергии.

В результате

$$\frac{d\sigma^{\text{кор}}}{d\Omega} = S(k) N \langle b \rangle^2. \quad (9)$$

Именно это значение и учитывается в формуле (1). Таким образом, теория Займана при использовании экспериментальной информации по когерентному рассеянию рентгеновских лучей или нейтронов лишь в интегральной форме учитывает атомную динамику в расплаве. Другими словами, учитывается лишь усреднение во времени атомных перемещений, приводящее к статистическому распределению атомов.

Для междисперсного твердого тела при высоких температурах когерентное рассеяние нейтронов по спектру интенсивности может удивительно совпадать с рассеянием в жидком металле вблизи температуры кристаллизации<sup>24</sup>. Аналогично, известны исследования по «тепловому размыванию» кристаллических структур<sup>25</sup>, приводящие к кривым радиального распределения атомов, очень похожим на кривые, рассчитанные из кривых интенсивности когерентного рассеяния рентгеновских лучей расплавом. Эти два факта убедительно доказывают квазифоннный характер движения атомов жидкости при высоких частотах. Так же очевидно, что движение частиц в жидкости качественно отличается от кристалла наличием атомных трансляций, обуславливающих возникновение высокочастотных мод движения.

Естественно задать вопрос: следует ли учитывать временные корреляции плотности и энергии при рассмотрении проводимости в жидких металлах?

В работе Бейма<sup>26</sup> совершена попытка учета временно-зависимых корреляций для расчета возмущений, вносимых электронами проводимости в атомную систему. Проводя определенную аналогию между неупругим рассеянием медленных нейтронов и электронов проводимости, Бейм принимает, что электрон в борновском приближении рассеивается, изменяя импульс от  $k$  до  $\mathbf{p}$  и энергию от  $E_k$  до  $E_p$ . Процесс рассеяния сопровождается колебаниями атомной плотности, определяемыми импульсом  $\mathbf{k}$  и энергией  $\hbar\omega$ . В результате корреляционная функция плотности представляет собой функцию Ван-Хова. Принимая далее форм-фактор псевдопотенциала зависящим только от  $\mathbf{k}$ , автор получает следующее выражение для времени релаксации:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{m}{12\pi^2 Z} \int_0^{2k_F} k^3 |U_k|^2 dk \int_0^\infty \frac{S(\mathbf{k}, \omega) \hbar\omega}{2\pi (e^{\hbar\omega/k_B T} - 1) k_B T} \frac{d\omega}{2\pi}. \quad (10)$$

Эта формула переходит в интеграл рассеяния (1), если положить  $\hbar\omega/k_B T (e^{\hbar\omega/k_B T} - 1) = 1$ , поскольку тогда интеграл по  $\omega$  дает структурный фактор  $S(k)$ . Это — разумное приближение, ввиду выполнимости неравенства  $\hbar\omega \ll k_B T$ .

Можно теперь сформулировать задачу следующим образом: как скажутся на электронном рассеянии собственные спонтанные флуктуации плотности теплового характера, если при этом учитывать не только фоннный спектр, но и тепловые трансляции атомов?

Значительный вклад трансляционного движения в атомную динамику подтверждается существенным возрастанием теплоемкости при плавлении:  $c_p$  лежит в границах  $6,2 \pm 0,4$  кал/град·моль для твердых металлов и возрастает до  $7-10$  кал/град·моль после плавления<sup>27</sup>. Об этом свидетельствует также вся информация по явлениям атомного переноса.

Тепловые флуктуации плотности, обусловленные трансляционным движением атомов, определяют флуктуации основных характеристик ближнего порядка, в частности — координационного числа. Фишер и Прохоренко<sup>28</sup> показали на основании статистической теории, что средняя квадратичная флуктуация координационного

числа в жидких металлах составляет 0,15—0,20 средней величины уже около температуры кристаллизации. При дальнейшем нагревании флуктуации значительно возрастают. Понятие постоянного в пространстве и времени координационного числа не имеет смысла для жидкости; вместо него целесообразно ввести понятие функции вероятности координационных чисел.

Структура жидких металлов, в отличие от кристаллической структуры, имеет статистический характер, причем это предствление следует понимать и в пространственном, и во временном смысле. В соответствии с этим нельзя говорить об идентичности «мгновенной» и усредненной по большому времени структур. Само понятие структуры жидкости целесообразно привязывать ко времени релаксации рассматриваемого процесса.

Вопрос о влиянии трансляционной динамики атомов на электрические свойства расплава в некотором смысле можно свести к вопросу о соотношении между периодом теплового колебания  $\tau_D$  и временем «оседлой жизни»  $\tau_0$ . До недавнего времени господствующей была оценка Я. И. Френкеля, согласно которой  $\tau_0/\tau_D \approx 500$ . Однако эксперименты по некогерентному рассеянию медленных нейтронов показали<sup>24</sup>, что  $\tau_0$  и  $\tau_D$  уже при небольших перегревах над температурой плавления различаются всего на порядок для жидких металлов. Например, для жидкого натрия обратное время «оседлой жизни»  $\tau_0^{-1} = 1,8 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1}$ , а дебаевская частота  $\omega_D \approx 1,8 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}$ . Целесообразно сравнить энергию соответствующих высокочастотных мод с тепловой энергией  $k_B T$ :  $\hbar\omega_D = 1,8 \cdot 10^{-21} \text{ дж}$ ,  $\hbar\omega_0 = 18 \cdot 10^{-21} \text{ дж}$ ,  $k_B T = 6,9 \cdot 10^{-21} \text{ дж}$ .

Соразмерность всех трех значений говорит в пользу необходимости учета диффузионных мод при рассмотрении релаксационных процессов в жидкости. Красный и Коваленко<sup>29</sup> постулируют, что электропроводность должна выражаться через динамический структурный фактор  $S(k, \omega)$ , несущий в себе информацию о всех видах коллективных движений в ионной подсистеме, связанных с изменением плотности. Авторы<sup>29</sup> получили для времени релаксации следующее выражение:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{4\pi\hbar^2 k_F} \frac{V}{N} \int_0^\infty |U_x|^2 x dx \int_{|x-k_F|}^{x+k_F} S\left(x, \frac{\hbar k_F^2}{2m} - \frac{\hbar k^2}{2m}\right) [x^2 - (k_F - k)^2] dx. \quad (11)$$

Это выражение переходит в займановское, если  $S(k, \omega)$  имеет дельтообразный характер по  $\omega$  при любом  $k$ , т. е.  $S(k, \omega) = S(k) \delta(\omega)$ . Тогда второй интеграл не равняется нулю только при  $0 \leq x \leq 2k_F$ . Поэтому верхний предел первого интеграла можно ограничить значением  $2k_F$ , а пределы второго отодвинуть на  $\pm \infty$ . Наконец, сделав во втором интеграле замену переменной  $\hbar(k_F^2 - k^2)/2m \approx -\omega$ , приходим к интегралу

$$(1), \text{ принимая } \int_{-\infty}^\infty S(k, \omega) d\omega = S(k) \text{ в соответствии со статическим приближением}$$

для рассеяния. Именно это приближение использует Райс<sup>30,31</sup>, однако Красный и Коваленко считают его слишком грубым. При этом авторы основываются на результатах нейтронографических экспериментов<sup>32</sup>, согласно которым кроме максимума, отвечающего за упругое рассеяние, имеется еще два побочных максимума, соответствующие наличию коллективных мод движения ионной подсистемы типа звуковых волн, на которых рассеиваются электроны. Столь сложная картина рассеяния наблюдается уже в гидродинамическом предельном случае  $\omega \rightarrow 0, k \rightarrow 0$ . К сожалению, кроме этого предельного случая, свойства функции  $S(k, \omega)$  еще не изучены.

Недостаточность непосредственной экспериментальной информации о динамической структуре жидкости предопределяет широкое использование модельных методов. Всякая конкретная модель жидкости содержит в себе более полную информацию, чем парная корреляция: из модели можно извлечь, например, и тернарную функцию распределения<sup>6</sup>, что дает несомненное преимущество при анализе свойств расплава. Кроме того, аналитическая зависимость модельного структурного фактора от температуры позволяет избежать погрешностей, неизбежно сопутствующих многотемпературному рентгено- или нейтронографированию<sup>13</sup>.

Модельное описание структуры жидких металлов производится с двух позиций: постулированием определенной ближней упорядоченности, обычно путем «размывания» кристаллической решетки, или, наоборот, рассмотрением разупорядоченного статистического расположения атомов. Следует отметить принципиальное различие этих позиций, поскольку первая из них предполагает обычно существование долгоживущих упорядоченных областей, в то время как вторая нерегулярность структуры усматривается лишь в ВЧ флуктуациях ионной плотности. В первом случае условия рассеяния электронов принципиально отличаются от предполагаемых в теории Займана, в то время как во втором требуется лишь дополнительное введение частотной зависимости структурного фактора.

Целесообразность квазикристаллического или «кластерного» приближений обосновывается особенностями первого максимума кривой интенсивности рассеяния рентгеновских лучей. Эти особенности проявляются в некоторых жидких металлах, обычно характеризующихся рыхлой упаковкой, и в зависимости от объекта состоят в следующем: асимметрия максимума, наличие побочных максимумов, разделение максимума в тонкой структуре. Поскольку эти детали невозможно воспроизвести для полностью разупорядоченных структур, то предполагается частичное сохранение структуры ближнего порядка<sup>25,33</sup>, либо даже нескольких структур<sup>34,35</sup>, иногда сосуществующих с областями хаотического расположения атомов<sup>36</sup>. Однако существенную деструкцию предполагают всегда, поскольку изменение первых максимумов на кривой радиального распределения при плавлении нельзя объяснить только изменением фононного спектра<sup>37</sup>.

Таким образом, даже квазикристаллические модели предполагают в той или иной мере интенсивное тепловое движение атомов. По-видимому, указанные модели, основанные на эксперименте, могут дать конкретную информацию о характере этого

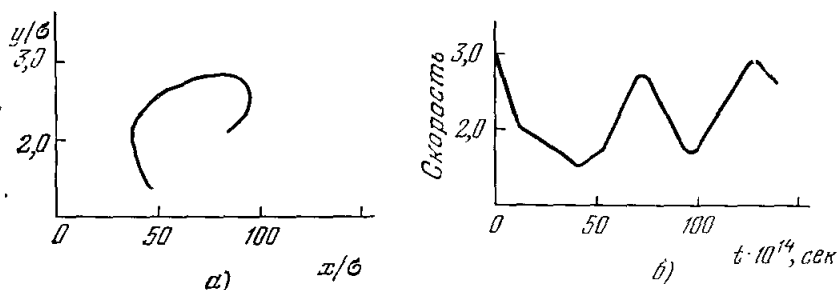


Рис. 1. Траектория частицы в плоскости  $x, y$  (а) и временная зависимость скорости (в отн. ед.) (б), рассчитанные методом молекулярной динамики.

движения вблизи температуры кристаллизации. Однако на современном этапе исследований они только качественные и еще далеки от аналитического описания атомной динамики.

Принципиально новую информацию о характере движения атомов в жидкости дает метод молекулярной динамики<sup>18,38</sup>. Этот метод позволяет путем проведения математического «эксперимента» на большом количестве атомов при помощи мощных ЭВМ рассчитать пространственно-временные функции Ван-Хова. Эта исключительная возможность метода молекулярной динамики определяет его перспективность для аналитического описания атомного движения в жидкости.

Уже применение указанного метода для расчета характеристик движения атомов идеализированной жидкости жестких сфер с потенциалом Ленард-Джонса дало весьма интересные результаты. На рис. 1 показана траектория частицы в плоскости  $x, y$  ( $\sigma$  — диаметр модельной сферы), а также ее скорость в зависимости от времени. Как видно из рисунка, движение частицы описывает траектория дрейфа, существенно отличающаяся от упрощенной модели Я. И. Френкеля: серия колебаний — прыжок. Скорость частицы изменяется по величине и направлению непрерывно и достаточно плавно. Такая картина может быть описана только участием выбранной молекулы в коллективном движении временных сгущений молекул, флуктуаций плотности около данной молекулы во время ее дрейфа по траектории.

Расчет функции  $G_d(r, t)$  показывает, что время перемены местами атомов очень мало, в результате чего само понятие «квазикристаллической» структуры не имеет смысла для времени  $> 10^{-12}$  сек. На основании этого приходят к выводу, что представление о решеточной структуре вообще не может существовать в теории жидкости. Наоборот, статистические модели жидкости весьма перспективны. В частности, при корректном выборе потенциала методом молекулярной динамики можно получить аналитическое описание автокорреляционной функции скорости и, следовательно, функции  $G_S(r, t)$ , необходимой для расчета некогерентной части рассеяния по (6) — (8). Для идеализированной жидкости уже получен частотный спектр автокорреляционной функции, существенно отличающейся от частотного спектра кристаллов, например, наличием частоты  $\omega = 0$ , описывающей равноускоренное движение конгломерата атомов как целого.

В последние годы ведется интенсивный поиск в направлении теоретического описания автокорреляционной функции скорости. В частности, в работе<sup>39</sup> произведен численный расчет  $G_S(r, t)$  на основе модели, в которой атом связан гармоническими силами с некоторой ячейкой, а сама ячейка движется сквозь жидкость, испытывая деформации. Основные параметры этой теории — динамическое координатное

число (число атомов, эффективно влияющих на движение рассматриваемого атома) и частота гармонических колебаний — выбираются таким образом, чтобы полученная автокорреляционная функция скорости минимально отличалась от точной, полученной методом молекулярной динамики. В работе <sup>40</sup> приводится сравнение с машинным «экспериментом» автокорреляционной функции, полученной в результате численного интегрирования уравнения с функцией памяти. Последняя выражена через межчастичный потенциал, рассчитанный в приближении Перкуса — Йевики, и имеет приближенно гауссовский характер до  $\tau \sim 5 \cdot 10^{-13}$  сек, после чего следует длинный «хвост». Сравнение автокорреляционной функции скорости с результатами машинного эксперимента дает хорошее согласие при малых  $\tau$ .

В обзоре Ашкрофта <sup>41</sup> проведен анализ развития теории электросопротивления жидких металлов и показано, что основные трудности дальнейшего прогресса в этой области обусловлены недостаточным знанием корреляционных функций плотности. Причем речь идет не только об одночастичном движении, но и о высших корреляциях. В этом направлении также достигнут определенный успех. Например, в работе <sup>42</sup> предлагается теория, связывающая изотермическую производную структурного фактора по давлению с трехчастичной функцией корреляции  $g_3$ . Для исследования  $g_3$  использованы экспериментальные результаты по рассеянию нейтронов при различных давлениях. Проведен анализ применимости статистических теорий Боголюбова — Борна — Грина и Перкуса — Йевики для интерпретации полученной тернарной функции распределения.

Интегральные уравнения статистической теории широко используются для моделирования структуры жидкости. В применении к жидким металлам в последние годы используется решение уравнения Перкуса — Йевики для модели жестких сфер. Несмотря на очевидную упрощенность жесткосферической модели, применение ее оправдано следующими обстоятельствами. Когда расстояние между ионами сокращается до определенных размеров, потенциальная энергия сильно возрастает, что напоминает эффект, возникающий при соударении твердых шаров. Это предопределяет применимость упрощенного межионного потенциала, который может оказаться грубым для описания короткодействующих сил, но достаточно точно описывает дальнедействующие корреляции. В соответствии с этим модель достаточно правдоподобно описывает структурный фактор при малых значениях импульса — приблизительно в области первого максимума  $S(k)$ . Именно эта область наиболее интересна для описания рассеяния электронных волн в жидком металле.

Решение уравнения Перкуса — Йевики для прямой корреляционной функции позволяет получить выражение структурного фактора <sup>43</sup>, определяемого лишь плотностью упаковки жестких сфер ( $\eta$ ). В такой однозначности большое преимущество этого метода. В отличие от ранних работ <sup>4</sup>, где значение  $\eta$  произвольно подбиралось до соответствия модельного и экспериментального структурных факторов, в последних работах <sup>43, 44</sup> плотность упаковки определяется из независимых экспериментов. При этом исходят из термодинамического соотношения

$$S(0) = k_B T \frac{N}{V} \beta_T = \frac{(1-\eta)^4}{(1+2\eta)^2}, \quad (12)$$

где  $N/V$  — атомная плотность. Таким образом, плотность упаковки сфер определяется значением изотермической сжимаемости  $\beta_T$ .

Изотермическую сжимаемость можно рассчитать из экспериментальной информации по уравнению состояния металла при высоких температуре и давлении. Этот метод является определенным образом уникальным, поскольку другие методы, например, по скорости распространения ультразвука, позволяют получить только адиабатическую сжимаемость. Экспериментальная  $P - V - T$ -диаграмма ртути была использована для моделирования структуры и электрических свойств ртути при высоких температуре и давлении <sup>44, 45</sup>, когда дифракционные методы исследования структуры технически неосуществимы.

На рис. 2 приведены структурные факторы жидкой ртути, рассчитанные в границах  $0 < k < 2k_F$  по изобаре 2000 атм экспериментальной  $P - V - T$ -диаграммы <sup>46</sup> для плотностей: 11, 15; 10,26 и 9,71 г/см. Соответствующая плотность упаковки жестких сфер составляет 0,28, 0,17 и 0,07. Для сравнения на том же рисунке приведен экспериментальный структурный фактор, полученный рентгенографически при комнатной температуре и атмосферном давлении <sup>47</sup>. Кривые структурного фактора на рис. 2 приведены в зависимости от  $k/2k_F$ , поскольку радиус сферы Ферми  $k_F$  при пониженной плотности оказался зависимым от фактора Мотта  $g$ , определяемого отношением реальной плотности электронных состояний к свободноэлектронной в окрестности уровня Ферми. Значения фактора Мотта использовались из работы <sup>48</sup>.

На рис. 3 показано относительное изменение сопротивления ртути в зависимости от ее плотности. Наряду с экспериментальными данными приведены результаты расчета по формуле Займана (однако с переменной границей интегрирования в соответствии с уменьшением фактора Мотта) при использовании псевдопотенциалов Хейне — Ави-

малу и Эванса. Последний, давая хорошие результаты для расчета  $\rho$  ртути нормальной плотности, оказывается непригодным при пониженных плотностях. В то же время псевдопотенциал Хейне — Анималу весьма удовлетворительно отображает изменение сопротивления с плотностью.

Приведенные результаты расчетов показывают, что использование модельного структурного фактора и учет изменения плотности электронных состояний позволяют расширить применимость теории Займана на расплавы существенно пониженной плотности ( $\sim$  на 30% по сравнению с нормальной). Это несколько неожиданный результат.

Однако кажущееся несоответствие оказывается легко устранимым в результате следующих соображений. Структурный фактор при нулевом импульсе  $S(0)$  определяется

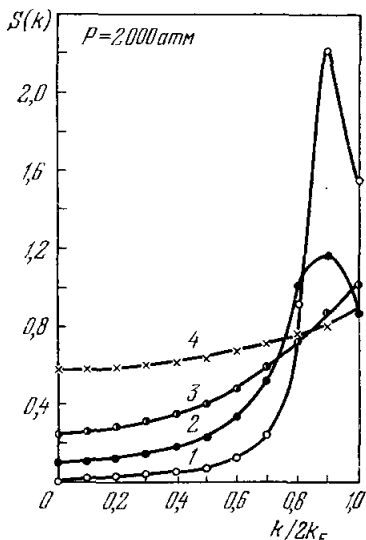


Рис. 2. Структурные факторы жидкой ртути:

1 — экспериментальный для плотности 13,6 г/см<sup>3</sup>; 2, 3, 4 — расчетные для плотностей 11,15; 10,26 и 9,71 г/см<sup>3</sup>.

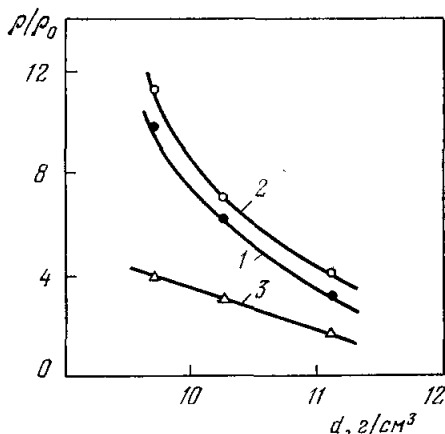


Рис. 3. Относительное изменение сопротивления ртути в зависимости от плотности:

1 — эксперимент; 2 — расчет с псевдопотенциалом Хейне — Анималу; 3 — расчет с псевдопотенциалом Эванса.

из термодинамического соотношения и, таким образом, содержит в себе информацию об изменении с плотностью взаимодействия ионов в расплаве. Таким образом, рассчитанные значения плотности упаковки отображают не только геометрические эффекты от теплового расширения расплава, но также несут информацию о сопутствующем изменении ион-ионного взаимодействия. Последнее обстоятельство отображается уменьшением эффективного диаметра модельных сфер. Этот эффект усиливается с началом изменений электрон-ионного взаимодействия вследствие локализации части электронов проводимости, что проявляется отклонением от единицы фактора  $g$ . Руководствуясь известными положениями Мотта<sup>49</sup>, можно утверждать, что введение фактора  $g$  в выражение для  $k_F$  наряду с модельным структурным фактором дает возможность адекватно использовать теорию электрических свойств нормальных жидких металлов для расчета сопротивления металлов пониженной плотности.

Подводя итоги, отметим, что в последние годы намечается новый серьезный успех в теории жидкостей. Этот успех определяется прежде всего новыми экспериментальными результатами исследования динамической атомной структуры жидких металлов методом дифракции медленных нейтронов, взаимодействия ультразвука и электромагнитного излучения с расплавом, а также развитием модельных методов изучения строения жидкости.

В. Я. Прохоренко

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. M. Ziman, *Phil. Mag.* **6**, 1013 (1961).
2. C. C. Bradley, T. E. Faber, E. J. Wilson, J. M. Ziman, *ibid.* **7**, 865 (1962).
3. J. M. Ziman, *Proc. Roy. Soc.* **318**, 401 (1970).
4. В. А. Алексеев, А. А. Андреев, В. Я. Прохоренко, *УФН* **106**, 393 (1972).



5. А. Ф. Скрышевский, Структурный анализ жидкостей, М., «Высшая школа», 1971.
6. Д. К. Белашенко, Е. З. Спектор, Итоги науки и техники, сер. «Теория металлургических процессов», т. 3, М., Изд. ВИНТИ, 1973, стр. 5.
7. А. В. Ромакова, Металлофизика (Респ. межвед. сб.), вып. 36, Киев, «Наукова думка», 1971, стр. 3.
8. Н. Ф. Вühner, S. Steeb, Zs. Metallkunde 62, 27 (1971).
9. Л. С. Реут, И. З. Фишер, УФЖ 18, 1265 (1973).
10. И. З. Фишер, ЖЭТФ 59, 1336 (1970).
11. У. Харрисон, Теория твердого тела, М., «Мир», 1972.
12. В. Хейне, М. Коэн, Д. Уэйр, Теория псевдопотенциалов, М., «Мир», 1973.
13. В. Я. Прохоренко, Л. А. Ефременко, И. М. Билый, Вісник Львівськ. університету (укр.), сер. физ., вып. 7 (15), 65 (1972).
14. Физика металлов. I. Электроны, под ред. Дж. Займана, М., «Мир», 1972.
15. Н. Г. Марч, Жидкие металлы, М., «Металлургия», 1973.
16. M. D. Johnson, P. Hutchinson, N. H. March, Proc. Roy. Soc. A282, 283 (1964).
17. P. Ascarelli, Phys. Rev. 143, 36 (1966).
18. A. Paskin, A. Rahtman, Phys. Rev. Lett. A16, 300 (1966).
19. А. Т. Яковлев, Ж. структурн. хим. 12, 774 (1971).
20. Y. Waseda, K. Suzuki, Phys. Stat. Sol. 57, 351 (1973).
21. Н. Мотт, Э. Дэвис, Электронные процессы в некристаллических веществах, М., «Мир», 1974.
22. D. R. Gustafson, A. R. Mackintosh, D. J. Zaffrano, Phys. Rev. 130, 1455 (1963).
23. Физика простых жидкостей. Экспериментальные исследования, М., «Мир», 1973.
24. Физика простых жидкостей. Статистическая теория, М., «Мир», 1971.
25. Б. М. Гринберг, Е. З. Спектор, Изв. АН СССР (Металлы), № 4, 131 (1971).
26. G. Baum, Phys. Rev. 135, A1691 (1964).
27. Д. Р. Вильсон, Структура жидких металлов и сплавов, М., «Металлургия», 1972.
28. И. З. Фишер, В. К. Прохоренко, сборник «Критические явления и флуктуации в растворах», М., Изд-во АН СССР, 1960.
29. Ю. П. Красный, Н. П. Коваленко, ЖЭТФ 62, 828 (1972).
30. M. J. Rice, Phys. Rev. B2, 4800 (1970).
31. M. J. Rice, Phys. Lett. A37, 401 (1971).
32. В. В. Голиков, Ж. А. Козлов, УФЖ 15, 1773 (1970).
33. R. Hosemann, Chem. Ing. Techn. 42, 1252 (1970).
34. Е. З. Спектор, ДАН СССР 190, 1322 (1970).
35. А. В. Романова, Б. А. Мельник, УФЖ 17, 79 (1972).
36. И. А. Новохатский, В. И. Архаров, ФММ 31, 1263 (1971).
37. H. Ruppersberg, Zs. Naturforsch. 25a, 749 (1970).
38. А. М. Евсеев, сборник «Современные проблемы физической химии», т. 6, М., Изд-во МГУ, 1972, стр. 34.
39. Hqkyen Minh Hoang, L. Bonamy, C.R. Ac. Sci. B272, 8965 (1971).
40. S. K. Mitra, Phys. Lett. A38, 471 (1972).
41. N. W. Ashcroft, Techn. Rept. ISSP, B, No. 15, 197 (1973).
42. P. A. Egelstaff, D. J. Page, C. R. T. Heald, J. Phys. C4, 1453 (1971).
43. В. Я. Прохоренко, Б. М. Гапчин, Г. В. Константинова, Изв. АН СССР (Металлы), № 1, 82 (1973).
44. В. А. Алексеев, В. Я. Прохоренко, Ю. Ф. Рыжков, Сборник кратких содержаний докладов, представленных на I Всесоюзную конференцию по фазовым переходам металлов — диэлектрик, М., Изд-во МГУ, 1972, стр. 56.
45. В. Я. Прохоренко, Л. А. Ефременко, Изв. АН СССР (Металлы), № 5, 127 (1974).
46. И. К. Кикоин, А. П. Сенченков, ФММ 24, 843 (1967).
47. Y. Waseda, K. Suzuki, Phys. Stat. Sol. 40, 183 (1970).
48. U. Even, J. Jortner, Phys. Rev. Lett. 28, 31 (1972).
49. N. F. Mott, Phil. Mag. 26, 505 (1972).