

ИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ

332, 783

**ЖИДКОСТИ В УЛЬТРАТОНКИХ КАНАЛАХ**

(Нитяные и кластерные кристаллы)

**В. Н. Богомолов****СОДЕРЖАНИЕ**

1. Введение . . . . .	171
2. Канальные матрицы — цеолиты и асбесты . . . . .	172
3. Заполнение веществами каналов атомных диаметров . . . . .	175
4. Поведение несмачивающих жидкостей в капиллярах атомных диаметров. Поверхностное натяжение и теплота испарения . . . . .	176
5. Физические свойства систем кластеров и нитей . . . . .	178
а) Кластерные кристаллы (цеолиты NaX, NaA) (179). б) Металлические нити в мордените и асбестах (180).	

**1. ВВЕДЕНИЕ**

В связи с поисками путей повышения критических параметров сверхпроводников, особенно после 1964 г. <sup>1, 2</sup>, была создана и исследована целая группа объектов, свойства которых отличаются от свойств трехмерных тел за счет увеличения роли поверхности, геометрии или размеров. Это тонкие пленки (20—100 Å) в контакте с диэлектриком или полупроводником или пленки типа аморфных смесей слабо реагирующих между собой веществ <sup>2, 3</sup>. Критические температуры  $T_k$  таких объектов выше  $T_k$  исходных веществ в 2—5 раз, но не превосходят 5—10 °К. Аналогичные эффекты наблюдались на металлах в хаотических каналах диаметром 20—100 Å, в пористых стеклах или керамике. Критические магнитные поля  $H_k$  таких «синтетических» сверхпроводников в 50—100 раз выше  $H_k$  исходных материалов <sup>4</sup>. Были предложены «гранулярные» сверхпроводники — частицы металла в окисных пленках, изолирующих их друг от друга <sup>5</sup>. На перечисленных выше искусственных объектах был получен целый ряд интересных физических результатов. К искусственным системам с более правильной структурой и с меньшими характерными размерами можно отнести мономолекулярные пленки жирных кислот, перемежающиеся слоями атомов или ионов, например, металлов <sup>6</sup>. Кристаллическая регулярность и атомная дискретность имеются в целом ряде естественных «химических» кристаллов, которые можно считать квазиодномерными или квазидвумерными. Таковы, например, органические проводники типа солей тетрацианхинодиметана, интенсивно изучаемые в настоящее время <sup>7</sup>, сверхпроводящие слоистые системы типа NbSe<sub>2</sub> <sup>8</sup>, Ag<sub>2</sub>F<sup>9</sup>, органо-металлических кристаллов TaS<sub>2</sub> (пиридин) 1/2 <sup>10</sup>, соединений графита <sup>11</sup>.

В таких веществах проводящие нити или слои имеют атомные размеры и кристаллическую регулярность, однако  $T_K$  их невелики — 3—6 °К, хотя в ряде случаев  $H_{K||}$ , направленное вдоль слоев, в сотни раз больше  $H_{K\perp}$  и превышает поля парамагнитного предела.

Изучение физических свойств систем с разделенными проводящими и непроводящими областями является также интересной самостоятельной задачей. Относительно большинства перечисленных естественных объектов можно, по-видимому, сказать, что те их части, которые обеспечивают «изоляцию» проводящих нитей или пленок друг от друга, находятся в химическом взаимодействии с этими проводящими областями. Химическое взаимодействие, обеспечивая устойчивость системы, тем не менее ограничивает число возможных соединений и конструкций. Насильственное соединение проводящих и изолирующих областей может дать возможность изучить целый ряд иных сочетаний веществ. Такое соединение оказалось возможным осуществить при заполнении, например, жидкими металлами полостей и каналов диэлектрических матриц типа кристаллов цеолитов, в которых каналы или полости диаметром 5—10 Å образуют правильные пространственные решетки.

Введение несмачивающих металлических жидкостей в каналы диэлектриков требует затраты энергии на диспергирование жидкости, тогда как химическое взаимодействие при образовании кристаллов связано с выделением энергии порядка 10—100 ккал/г·моль. Если каналы в матрице имеют атомные диаметры, то вдавливание в них несмачивающих жидкостей должно требовать энергий порядка теплот испарения, т. е. тоже порядка 10—100 ккал/г·моль. В пересчете на давления получаются величины порядка 5—50 кбар, т. е. вполне реальные. Отличие таких систем от химических, по-видимому, не только в знаке энергии образования. Их можно создавать не по химическим правилам. Одноатомные нити в каналах диэлектрических матриц или капли — кластеры в их полостях могут рассматриваться как индивидуальные объекты в условиях размерного квантования, как некие молекулы, из которых образован новый физический объект — нитяные или кластерные кристаллы. Диэлектрическая матрица служит контейнером, удерживающим нити или капли в пространстве в определенном порядке. Отсутствие химического взаимодействия с матрицей, затрагивающего электронную структуру атомов, компенсировано «физическим» взаимодействием нитей или кластеров с матрицей и через нее друг с другом. При синтезе таких кристаллов путем вдавливания несмачивающих жидкостей в капилляры атомных диаметров оказалось возможным сделать также некоторые утверждения относительно микроскопической картины несмачиваемости и поверхностного натяжения.

## 2. КАНАЛЬНЫЕ МАТРИЦЫ — ЦЕОЛИТЫ И АСБЕСТЫ

Строго периодическая система одинаковых каналов и полостей атомного диаметра имеется в цеолитах, широко используемых как адсорбенты, молекулярные сита, катализаторы<sup>12</sup>. Цеолиты являются каркасными алюмосиликатами, структура которых образуется при сочленении тетраэдров  $AlO_4$  и  $SiO_4$  общими вершинами, рис. 1<sup>13</sup>. Так как алюминий и кремний имеют не одинаковые валентности, в состав цеолитов входят катионы (калия, натрия и др.), которые размещаются не в решетке цеолита, а на внутренней поверхности каналов и полостей (около алюмоокислородных тетраэдров), могут по ним мигрировать и играют важную роль при адсорбции, катализе, ионном обмене. Каналы в цеолите обычно заполнены водой, смачивающей их стенки. Структурная формула элементарной

ячейки цеолита:  $M_{x/n} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] NH_2O$ , где  $y/x$  обычно от 1 до 5 для разных цеолитов, а  $M$  — катион валентности  $n$ . Число  $N$  молекул цеолитной воды определяется объемом полостей или каналов. Воды в цеолитах бывает до 50% объема кристалла и она может быть удалена нагреванием

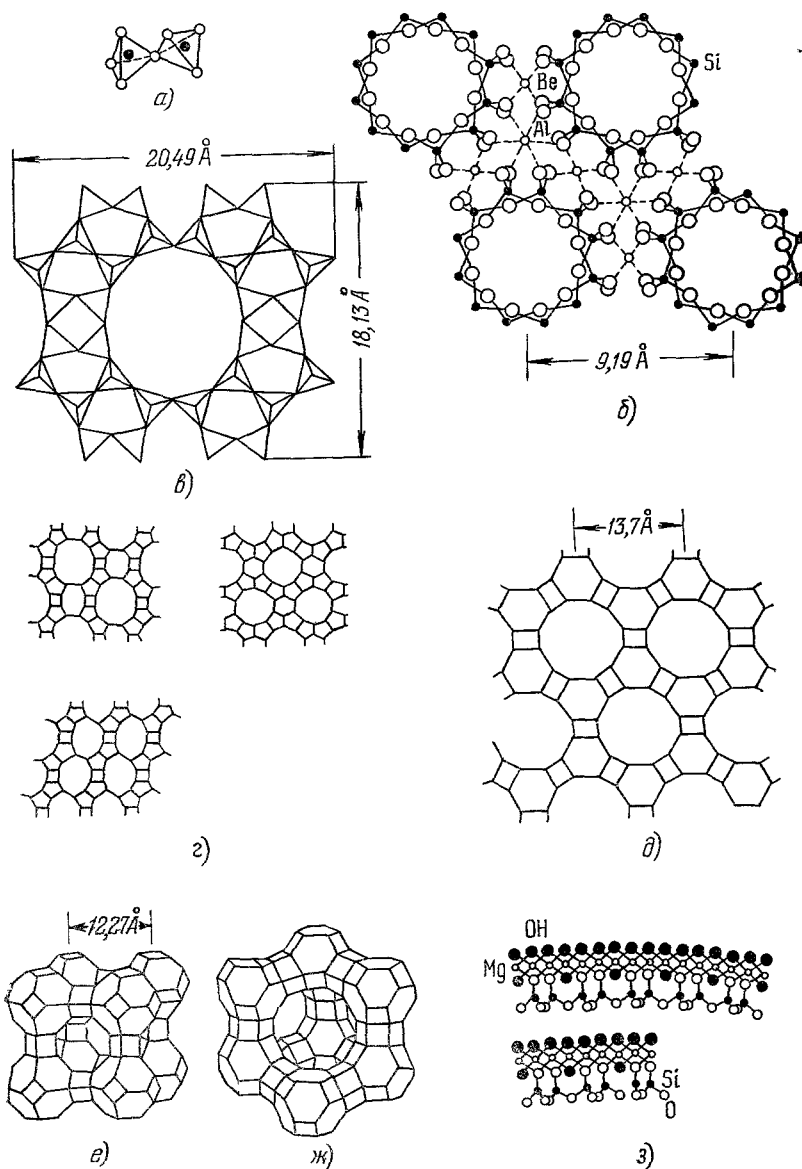


Рис. 1. Структуры каркасных алюмосиликатов и хризотил-асбеста.

а) Сочленение тетраэдров  $AlO_4 - SiO_4$ . Структуры: б) берилла, в) морденита, г) морденита, ферриерита, дакиардита, д) гмелинита в плоскости, перпендикулярной к осям больших параллельных каналов. Форма полостей цеолитов: е) NaA, ж) NaX, з) монокристаллические слои, образующие структуру волокон хризотила.

до 200—500 °C. Каркас цеолитов прочен (твердость 4—5 по шкале Мооса), может выдерживать температуры до 800 °C или сжатие до 100 кбар. Одни цеолиты устойчивы к щелочам (NaA, NaX), другие к кислотам (морденит). Наибольшими диаметрами каналов обладают промышленные цеолиты NaX

(фожазит), NaA, морденит. Входы в каналы этих цеолитов образованы кольцами из тетраэдров (рис. 1). В табл. I приведены свободные (с учетом размеров тетраэдров) диаметры плоских колец.

Таблица I

Число тетраэдров в кольце	4	5	6	8	10	12	18
Свободный диаметр, Å	1,1	2,1	2,8	4,3	6,3	8	15

а) Цеолит NaX —  $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 32 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Система полостей между кубооктаэдрами (рис. 1, ж) образует решетку алмаза с постоянной 25,4 Å. Плотность цеолита с водой 1,91 г/см<sup>3</sup>, без воды 1,41 г/см<sup>3</sup>. Диаметр полостей ~13 Å, а входов в них (окон) 7—8 Å. Объем больших полостей ~42% объема кристалла (по 27 молекул воды на полость). На одну большую полость приходится одна малая внутри кубооктаэдра с окнами ~2,5 Å. Объем малых полостей ~8% объема кристалла (5 молекул воды на полость).

б) Цеолит NaA —  $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 29\text{H}_2\text{O}$

Система полостей рис. 1, е образует кубическую решетку с постоянной 12,27 Å. Плотность цеолита с водой 1,96 г/см<sup>3</sup>, без воды 1,49 г/см<sup>3</sup>. Диаметр полостей 11,4 Å, а входов в них 4,2 Å. Объем больших полостей ~40% объема кристалла, малых — 7%.

в) Морденит NaM —  $\text{Na}_{8,7}[(\text{AlO}_2)_{8,7}(\text{SiO}_2)_{39,3}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

В структуре имеются параллельные каналы диаметром 6,7 — 7 Å, оси которых отстоят друг от друга на 13—14 Å (рис. 1, е, г). Плотность морденита с водой 2,13 г/см<sup>3</sup>. Объем больших каналов ~20% объема кристалла. Имеется целый ряд цеолитов с системой параллельных каналов, образованных, как и у морденита, 12-членными кольцами рис. 1, д<sup>12</sup>. Цеолитов с каналами из 18-членных колец пока не обнаружено.

Максимальные размеры кристаллов синтетических цеолитов ~0,1 мм<sup>14</sup>. Природные кристаллы морденита встречаются в виде игл — 0,03 × 0,04 × 1 мм. Среди природных цеолитов есть и крупные кристаллы объемом до нескольких мм<sup>3</sup>. Входы в каналы у них образованы 8-членными кольцами, но попытки введения в такие каналы металлов под давлением нам не удалось.

Правильные каналы диаметром 15—100 Å имеются у волокнистого минерала хризотил-асбеста (хризотила)  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ <sup>13, 15, 16, 18</sup>. Монокристаллические слои минерала рис. 1, з имеют естественную кривизну 88 Å и при росте сворачиваются внутрь и наружу, что хорошо видно на электронных фотографиях<sup>16</sup>. Пачки волокон диаметром 200—300 Å образуют прозрачные кристаллы длиной до нескольких сантиметров. В зависимости от месторождения каналы в асбестах бывают заполнены либо аморфным веществом, либо водой, которая удаляется прогревом до 100—150 °C, после чего в каналы могут быть введены, например, металлы.

## 3. ЗАПОЛНЕНИЕ ВЕЩЕСТВАМИ КАНАЛОВ АТОМНЫХ ДИАМЕТРОВ

Смачивающие жидкости или способные адсорбироваться пары входят в каналы цеолитов самопроизвольно, если диаметры молекул соответствуют диаметрам каналов. Из паров, например, вводилась сера в NaA по 16 атомов на полость<sup>17</sup>. Описано введение в цеолиты нескольких атомных процентов ртути и кадмия из паров<sup>18</sup>. Ионообменные свойства цеолитов используются для выделения в полостях атомов металлов, которые находились на стенках полостей в виде ионов. Места этих ионов занимают, например, ионы водорода. Так получали в полостях цеолитов атомы никеля, серебра и ряда других металлов<sup>12</sup>. Использовалась методика введения железа путем разложения его соединений в каналах цеолитов<sup>19</sup>. Максимальное количество металла (20—25% объема кристалла) удается вводить из жидкости под высоким давлением<sup>20</sup>. Введение атомов диаметром около 3 Å в каналы из 4- и 5-членных колец невозможно. Попасть туда они могут только в виде ионов и двигаться путем диффузии. Практически одномерная диффузия примесей и дефектов наблюдалась в 4-членных каналах рутила вдоль оси *c*<sup>20</sup>. Однако растворимость ионов невелика и проводимость оказывается почти изотропной. В 6-членных каналах берилла (рис. 1, б) могут находиться молекулы воды. Попытки ввести в каналы берилла несмачивающие жидкие металлы под давлением до 70 кбар нам не удалось. Также не удалось ввести под давлением до 40 кбар жидкие металлы Hg, Ga, In, Bi, Cd, Sn, Pb, сплавы в 8-членные каналы цеолитов типа пабазита. В то же время опыты по заполнению металлами каналов в цеолитах NaX, NaA и морденита оказались успешными.

Порошок цеолита (кристаллы 5—10 мкм) запрессовывался давлением 8—10 кбар в цилиндрические ампулы из мягкой стали, обезжизнялся при 300—400 °С в вакууме, заливался жидким металлом и ампула закрывалась пробкой и крышкой. Морденит обезжизнялся под слоем жидкого металла до выкипания воды. Ампула помещалась в камеру типа пресс-формы, сверху и снизу сжималась в горячем состоянии поршнями и измерялось уменьшение объема ампулы по мере увеличения давления. На рис. 2

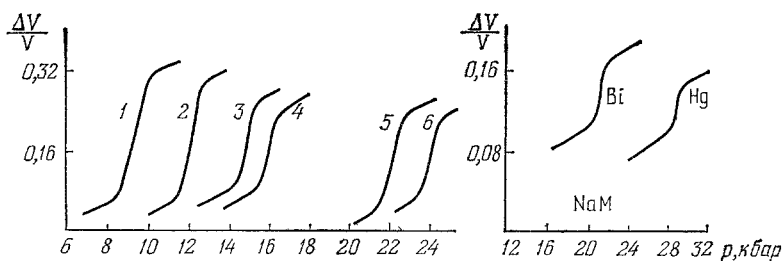


Рис. 2. Зависимость от давления объема системы цеолит — жидкий металл.

1 — NaX — Bi, 2 — NaX — Hg, 3 — NaA — Hg, 4 — NaA — Sn, 5 — NaX — Ga, 6 — NaA — Ga.

приведены типичные зависимости от давления объема системы цеолит — жидкий металл. При некотором критическом давлении  $p_k$  происходит резкое уменьшение объема, которое во величине составляет 15—25% объема кристаллов цеолита. Измерения электропроводности под давлением показали, что кристаллы цеолитов NaX и NaA, каркас которых является диэлектриком, приобретают проводимость порядка металлической. Если давление снять, проводимость исчезает. Измерения плотности таких кристаллов приводят к заключению, что при этом некоторые металлы (Ga, Sn, Bi) остаются в полостях по 10—15 атомов, несмотря

на исчезновение металлической проводимости, и число это заочно не изменяется со временем. Другие (Cd, Hg) высачиваются из каналов сразу после снятия давления и в этот же цеолит снова можно ввести под давлением металл по 15—20 атомов на полость. Такое поведение сильно зависит от степени обезвоживания цеолита. Аналогичных данных по мордениту нет. Рентгеновский анализ показал, что в каркасе цеолита возникают напряжения, которые исчезают, если металл из полостей удалить. Структура цеолита сохраняется, но наблюдать капельные решетки не удавалось<sup>21</sup>. В цеолиты вводились также сера и селен<sup>22</sup> под давлением 1—2 кбар. Рентгеновскими исследованиями монокристаллов NaA с серой, размером 50 мкм, установлено, что в каждой полости находится по 2 параллельных кольца  $S_8$ , ориентированных по отношению к входам в полость<sup>17</sup>.

Порошок цеолита может быть отделен от металла растворением металла, например, в ртути или в травителе, не действующем на цеолит. От ртути цеолит отделяется водой. Давления, при которых металл входит в каналы хризотила, меньше, чем для цеолитов. Волокно асбеста длиной 10—15 мм вклеивается своей серединой в трубку из диэлектрика, обезживается при 120—150 °C, обрезается с концов и эти концы заливаются металлом с двух сторон в трубке. При увеличении давления металл проникает в каналы асбеста с обоих концов, что фиксируется по появлению проводимости волокна. Если давление уменьшить до 50—100 атм, контакты размыкаются. Зависимость проводимости от давления размыта в соответствии с разбросом диаметров каналов.

#### 4. ПОВЕДЕНИЕ НЕСМАЧИВАЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ В КАПИЛЛЯРАХ АТОМНЫХ ДИАМЕТРОВ. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ

Опыты с капиллярами атомных диаметров позволяют сделать ряд заключений относительно микроскопической картины несмачиваемости и поверхностного натяжения. Из данных, аналогичных тем, которые приведены на рис. 2, для целого ряда жидких металлов следует, что несмачивающие жидкости заполняют полости цеолитов не полностью, как вода, а лишь примерно наполовину. Для морденита это соотношение еще хуже — одна четверть. Полагая, что металл в полостях находится в виде компактных капель, можно сравнить их диаметр с диаметром полости. Во всех случаях получается разница в 2,5—3,5 Å, которую можно связать с несмачиваемостью этими жидкостями стенок полостей. В данном случае наличие зазора  $\sim 1,5$  Å проявляется в макроскопических масштабах. Очевидно, что измерить такой единичный зазор, например, между каплей ртути и какой-то поверхностью, весьма сложно.

В случае морденита количество металла, входящего в каналы диаметром 6,7 Å (около 4 и 6% от объема кристалла для Hg и Bi; рис. 2), соответствует одноатомным нитям этих металлов диаметром 3,2 и 3,7 Å<sup>23</sup>. Из этих данных величина зазора на несмачивание также получается  $\sim 1,5$  Å. Разница в макроскопических количествах ртути и висмута, входящих в морденит под давлением, непосредственно зависит от разницы диаметров их атомов.

Используя данные рис. 2 для морденита, можно оценить работу пресса, затраченную на дробление металла на одноатомные цепочки. Предположив, что поверхностная энергия атомов сферически-симметрична, работу пресса против сил поверхностного натяжения можно сопоставить с теплотой испарения жидкости  $Q$ . Для ртути, обладающей завершен-

ной электронной оболочкой, эти энергии совпадают (15 и 14,6 ккал/г·атом), а для висмута с незавершенной оболочкой теплота испарения больше почти в три раза (15 и 41 ккал/г·атом). Из этого следует, что для ртути поверхностное натяжение  $\sigma$  может быть определено через теплоту испарения атома  $Q/N$  ( $N$  — число Авогадро), отнесенную к его поверхности:  $\sigma = Q/N\pi d^2$ . Для металлов типа висмута поверхностная энергия атома не сферически-симметрична и такого простого соотношения между  $\sigma$  и  $Q$  нет. В этом случае разжижение не затрагивает наиболее сильную связь, которая не участвует в поверхностном натяжении, но дает основной вклад в теплоту испарения. В жидком виде металлы типа висмута должны состоять из цепочек, тогда как жидкости типа ртути, по-видимому, в большей мере изотропны. Группа элементов с заполненными электронными оболочками приведена в табл. II вместе со значениями  $\sigma_B$ , вычисленными

Таблица II

	Be	Mg	Ca	Mn	Zn	Sr	Pd	Cd	Ba	Yb
$Q$ , кдж./г·атом	309	128	172	225	115	141	390	100	175	166
$\sigma_B$ дин/см	3300	666	590	1760	815	403	2760	600	490	585
$\sigma_B/\sigma_{\text{эксц}}$	2,9	1,2	—	1,0	1,1	1,1	1,7	1,0	1,5	1,3
	Re	Hg	Ra	Eu	He	Ne	Ar	Kr	Xe	
$Q$ , кдж./г·атом	783	60	147	173	0,08	1,74	6,45	9,10	12,6	
$\sigma_B$ дин/см	5500	355	400	575	0,02	6,3	16,3	18,0	23,9	
$\sigma_B/\sigma_{\text{эксц}}$	2,0	0,9	—	—	1,6	0,9	1,0	1,0	1,0	

по приведенной простой формуле. Диаметры атомов взяты из работы <sup>24</sup>, экспериментальные значения  $\sigma_{\text{эксц}}$  из <sup>25</sup>. Для металлов с высокими  $T_{\text{кип}}$  температура, при которой определены  $\sigma_{\text{эксц}}$ , обычно ниже  $T_{\text{кип}}$ , что может дать заметное расхождение опытных и расчетных данных. Для жидких благородных газов теплоты испарения и  $\sigma_{\text{эксц}}$  известны при одной температуре и вычисление  $\sigma$  через  $Q$  дает лучшие результаты; если в качестве элементарной поверхности взять поверхность атомного объема  $V$  в жидкости:  $\sigma = Q/6NV^{2/3}$  (см. табл. II). Связь теплоты испарения с поверхностным натяжением была замечена еще в прошлом веке <sup>26</sup>, когда микроскопическая природа поверхностного натяжения широко обсуждалась в литературе <sup>27</sup>, но об электронной структуре атомов ничего не было известно.

Эксперименты с капиллярами атомных диаметров подтверждают простые соображения, использованные для объяснения такой связи, а также позволяют понять причину расхождений  $\sigma_B$  и  $\sigma_{\text{эксц}}$  по абсолютной величине для большой группы элементов.

Если все сказанное выше верно, то, по-видимому, не будет удивительно применимость к капиллярам атомных диаметров известной формулы, связывающей диаметр капилляра  $D$  и давление  $p_K$ , при котором несмачивающая жидкость входит в канал:  $P_K = 0,4\sigma/b$  (кбар, дин/см, Å). Расчет  $p_K$  для случая трех указанных на рис. 2 цеолитов и металлов с самыми различными величинами поверхностного натяжения дает значения давлений, отличающиеся от экспериментальных только в пределах 10—20%. Однако в диаметр канала приходится включать и зазор на несмачиваемость

(в случае морденита это удваивает диаметр столбика металла в канале (рис. 3, а), а также игнорировать узкие диафрагмы и за диаметр канала считать его максимальное значение, полагая, что диафрагмы атомной протяженности не оказывают заметного сопротивления жидкости (рис. 3, б) (в случае цеолита NaA — это  $4,2 \text{ \AA}$  против  $11,4 \text{ \AA}$ ).

При введении в цеолиты сплавов наблюдается фильтрация атомов с меньшим поверхностным натяжением. При вдавливании растворов

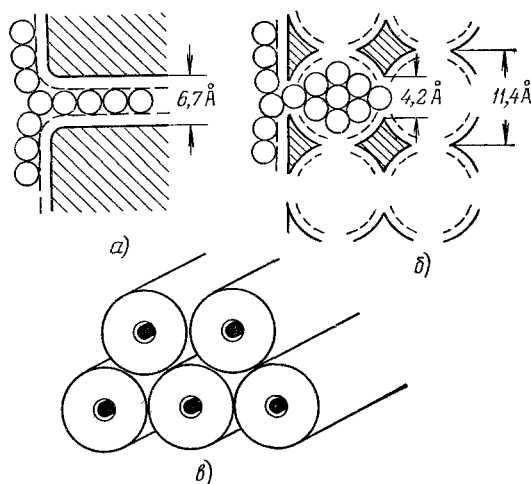


Рис. 3. Схематическое изображение заполнения атомами металла канала в мордените (а) и полостей в цеолите NaA (б).

Стенки каналов и полостей показаны условно; в) схематическое изображение пачки волокон хризотил-асбеста с металлом в каналах.

несмачивающих жидкостей цеолиты ведут себя как энергетические атомные сита.

Если все изложенное верно отражает положение хотя бы в общих чертах, то, по-видимому, кривизна порядка радиуса атомных оболочек соответствует давлению  $70\text{--}100 \text{ кбар}$ . Таких давлений достаточно, чтобы вызвать многие фазовые переходы в частицах малых размеров, в областях царапин или острых углов <sup>3</sup>.

## 5. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ КЛАСТЕРОВ И НИТЕЙ

Физические свойства кластерных или нитяных кристаллов или нитей атомного диаметра в диэлектрической среде представляют вполне определенный интерес для целого ряда вопросов физики твердого тела и практических применений. Однако сведений о свойствах таких систем пока чрезвычайно мало. Изучение их находится на начальном этапе и сильно осложнено необходимостью проводить исследования на порошках ( $5\text{--}70 \text{ мкм}$ ), которые к тому же приходится извлекать из расплавов металлов, или, как в случае асбестов, необходимостью выбирать из природных волокон те, каналы которых не закупорены твердыми веществами. Поскольку цеолиты сами по себе представляют весьма важный инструмент химической технологии, проблема крупных кристаллов будет, безусловно, решена.



## а) К л а с т е р н ы е к р и с т а л л ы (цеолиты NaX, NaA)

Каркасы цеолитов являются хорошими диэлектриками типа кварца. Ионная проводимость может быть велика и происходит по каналам или их поверхности, достигающей  $1500 \text{ м}^2/\text{см}^3$ . При давлениях выше критических жидкие металлы проникают в каналы цеолитов и образуют регулярные решетки, повторяющие конфигурацию каналов и полостей каркаса. Взаимодействие между 10—20 атомными кластерами в этом случае достаточно для образования системы с проводимостью порядка металлической, что обнаруживается при измерениях проводимости под давлением. При охлаждении галлия и ртути в цеолитах на  $80\text{—}100^\circ$  ниже точек плавления массивного металла под давлением наблюдается скачкообразный рост проводимости, который можно приписать твердению цеолитного металла. Расположение 10—20 атомов в капле в сферической полости (рис. 3, б) существенно отличается от их расположения в кристаллическом массиве, тем не менее, во всех полостях конфигурация капель, по-видимому, одинакова, что определяется строгой одинаковостью полостей цеолита и подтверждается резкостью переходов в точках плавления и твердения. Однако, в чем состоит плавление таких капель — кластеров, фиксированных в полостях матрицы, и как это отражается на проводимости — не ясно. О существовании взаимодействия между кластерами свидетельствует также наличие переохлаждения на  $30\text{—}40^\circ$ . Если внешнее давление уменьшить, кристаллы цеолита становятся изоляторами. При этом часть металла уходит из полостей, расстояние между кластерами увеличивается, что, по-видимому, и приводит к исчезновению металлического состояния. Данные по плотности свидетельствуют, что при этом в полостях цеолита еще остаются капли по 10—15 атомов. В такой диэлектрической системе кластеров, зафиксированной в пространстве полостями каркаса цеолита, наблюдаются острые пики теплоемкости при температурах, соответствующих плавлению цеолитного металла. По мере просачивания металла из цеолита пики теплоемкости перемещаются в сторону низких температур<sup>28</sup>. Все это свидетельствует о существовании между кластерами в полостях цеолитов достаточного организующего взаимодействия, по-видимому, через диэлектрик, которое гасит флуктуации и позволяет рассматривать такую систему как кластерный кристалл. Электронные свойства таких кристаллов резко зависят от размеров кластеров. Эффект Мёссбауэра на системе оловянных кластеров обнаружить не удалось, из чего можно заключить, что олово не вступает в химическое взаимодействие с кислородом каркаса, а взаимодействие кластеров со стенками полостей относительно слабое.

Снижение температур плавления индивидуальных частиц при их уменьшении прослежено до диаметров порядка  $20 \text{ \AA}$  ( $300\text{—}400$  атомов)<sup>29</sup> и может быть описано формулой  $T_d/T_\infty = (1 - d_0/d)$ , где  $d$  — диаметр частицы, а  $d_0$  — параметр, имеющий различный вид в различных теориях плавления, равный по величине от  $10\text{—}20 \text{ \AA}$  до  $3\text{—}5 \text{ \AA}$  (теория плавления поверхностного слоя)<sup>30</sup>. Для кластеров Hg, Ga, Sn диаметром  $8\text{—}9 \text{ \AA}$  в полостях цеолитов величина  $d_0 = 2\text{—}3 \text{ \AA}$ , что также позволяет отождествить наблюдаемые на таких системах фазовые переходы с плавлением. Считается, что причина снижения температуры плавления малых частиц заключается в конкуренции теплоты плавления и выигрыша в поверхностной энергии при переходе от твердого состояния к жидкому. В случае частиц атомного диаметра очевидна необходимость учета конкретной геометрии кластера в «твердой» и «жидкой» фазах.

Таким образом, отсутствие уширения фазового перехода и снижение его температуры свидетельствуют, по-видимому, о том, что в этих свойствах кластерных кристаллов проявляются как коллективные, так и индивидуальные свойства 10—20 атомных частиц. Так как ширина пиков теплоемкости (1—2°) существенно не зависит от содержания металла в цеолите (от числа атомов в кластере), это может служить аргументом в пользу равномерного распределения атомов по полостям, даже когда число их меньше максимально возможного.

Изучение проводимости кластерных кристаллов в металлическом состоянии при ( $P > P_k$ ) затруднено присутствием жидкого металла, передающего давление, между кристаллами в прессованных порошках. В цеолите NaX со ртутью при  $P > P_k$  наблюдался быстрый рост проводимости при 6—9 °К и металлическое магнетосопротивление при 78 °К, однако интерпретация этих данных в силу сказанного выше затруднительна.

При атмосферном давлении кристаллы, перешедшие в непроводящее состояние, могут быть отделены от внешнего металла. Измерения плотности указывают на содержание в них металла до 10—20 % от объема кристалла. Диэлектрическая постоянная при этом остается того же порядка, что и для пустого цеолита (около 2). Очень заметные изменения происходят в оптических свойствах. Кристаллы, в зависимости от наполнителя, приобретают ту или иную окраску или оттенок. Если кластеры достаточно велики, как в случае Se или S (16 атомов), то на спектрах оптической плотности наблюдается область ее резкого нарастания с выходом на насыщение, что характерно для спектров поглощения обычных кристаллов в области края оптического поглощения. Для кубической кластерной решетки селена в полостях цеолита NaA край поглощения расположен при 3 эв, а для селеновой кластерной решетки типа алмаза в цеолите NaX — при 2 эв <sup>22</sup>. Такое различие связано, по-видимому, с тем, что в первом случае кластеры отстоят друг от друга на 1—2 Å дальше (рис. 1, ж, е). Длинноволновые участки спектров поглощения в обоих случаях имеют ступенчатый вид. Каждый кластер может рассматриваться как некая молекула со своей системой уровней, однако структура такой молекулы известна пока только для случая серы, введенной из паров в цеолит NaA <sup>17</sup>. Введение веществ под давлением может давать иное заполнение полостей и иную структуру кластеров.

#### б) Металлические нити в мордените и асбестах

Оценка энергии связи атомов ртути в одноатомных цепочках в каналах морденита дает величину около 5 ккал/г·атом, т. е. столько же, сколько и в массивной ртути на одну связь. Для висмута эта энергия около 30 ккал/г·атом, что даже больше, чем энергия двух других связей. Все это позволяет надеяться, что и при отсутствии внешнего давления такие цепочки окажутся сплошными. О свойствах таких нитяных решеток сведений пока нет. Расстояние между нитями около 10 Å, что не настолько мало, чтобы ожидать взаимодействия между ними, заведомо достаточного для образования проводящей системы.

Заполняя металлами каналы хризотил-асбестов удается получать проводящие металлические нити диаметром 70—15 Å, отделенные друг от друга слоем диэлектрика 200—500 Å (рис. 3, в). Образец обычно представляет собой кристалл диаметром 0,1—0,2 мм, и длиной 10—15 мм. В таком кристалле до 10<sup>7</sup> каналов, а сквозные проводящие нити образуются только примерно в одном из 100 каналов. Сопротивление образцов

обычно от 10 до 1000 *ом*. Диаметры каналов в природных асбестах могут иметь заметный разброс, что обнаруживается по размытию зависимости проводимости нитей от давления, при котором металл вдавливаются в каналы, хотя иногда удается подобрать так образцы и давления, что разброс диаметров получаемых металлических нитей невелик (например,  $23 \pm 1 \text{ \AA}$ )<sup>20, 31</sup>. На таких тонких ртутных нитях было обнаружено снижение точки плавления металла, размытие этого перехода, переохлаждение, ограничение длины свободного пробега электронов стенками каналов. Переход в сверхпроводящее состояние размывается по мере уменьшения диаметра нитей и размытие достигает 100% от  $T_K$  для нитей 5-атомного диаметра. Вольт-амперные характеристики обнаруживают ступенчатый характер. Ниже перехода до  $0,5T_K$  сопротивление падает экспоненциально и не обращается в нуль. В случае самых тонких нитей перед  $T_K$  появляется заметный подъем сопротивления. Критические магнитные поля растут по мере уменьшения диаметра нитей и доходят до 220 кэ при  $T = 0$  (по измерениям до 150 кэ), что в три раза больше поля парамагнитного предела для ртути<sup>32</sup>. В области перехода имеется пик теплоемкости, который уже перехода по сопротивлению. Аналогичная картина наблюдается для нитей галлия, индия и ряда сплавов. Существенного увеличения  $T_K$  нет. Взаимодействие между электронными системами отдельных металлических нитей в асбестах не равно нулю только на общих контактах, расстояние между которыми на 5—6 порядков больше расстояния между нитями. Если отвлечься от электростатических и электродинамических взаимодействий в системе столь тонких проводников, когда по ним течет ток, такие нити, по-видимому, можно считать независимыми. Особенно заметно начинает проявляться роль флуктуаций в таких невзаимодействующих нитях при уменьшении числа атомов на сечении нити до 20—30. Ширина перехода быстро нарастает. Однако смещения температуры перехода к нулю, по-видимому, не происходит, и сверхпроводящий переход просто становится все менее заметным на возрастающем фоне иных явлений.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. У. Литтл, УФН 86, 315 (1965).
2. В. Л. Гинзбург, УФН 95, 91 (1968); 101, 185 (1970).
3. К. Л. Чоппа, Электрические явления в тонких пленках, М., «Мир», 1972.
4. I. H. P. Watson, Phys. Rev. 148, 223 (1966).
5. P. H. Argenter, *ibid.* 154, 353 (1967).
6. Ю. А. Алексеев, В. Я. Водяной, А. И. Гутман, Е. А. Чистяков, ФТТ, 18, 3529 (1976).
7. G. A. Thomas et al., Phys. Rev. B13, 5105 (1976).
8. Е. А. Антонова, К. В. Киселева, С. А. Медведев, ФММ 27, 441 (1969).
9. K. Andres, N. A. Kuebler; M. B. Robin, J. Phys. and Chem. Sol. 27, 1747 (1966).
10. F. R. Samble, F. J. DiSalvo, P. A. Klemm, T. H. Geballe, Science 168, 568 (1970).
11. N. B. Hannay, T. H. Geballe, B. T. Matthias, K. Andres, P. Schmidt, D. MacNair, Phys. Rev. Lett. 14, 225 (1965).
12. Д. Брек, Цеолитовые молекулярные сита, М., «Мир», 1976.
13. У. Л. Брегг, Г. Ф. Кларингбулл, Кристаллическая структура минералов, М., «Мир», 1967.
14. J. F. Chagnell, J. Cryst. Growth 8, 291 (1971).
15. А. Д. Федосеев, Л. Ф. Григорьева, Т. А. Макарова, Волокнистые силикаты, М.—Л., «Наука», 1966.
16. K. Yada, Acta Crystallogr. 23, 704 (1967).
17. K. Seff, J. Phys. Chem. 76, 2601 (1972).
18. Р. И. Гиндина, Ш. А. Марос, Опт. и спектр. 26, 476 (1969).

19. L. N. Mulay, D. W. Collins, in: Proc. of Intern. Symposium on Amorphous Magnetism, Detroit, 1972, p. 103.
20. В. Н. Богомолов, ФТТ 5, 2019 (1963); 13, 815 (1971).
21. В. Н. Богомолов, Т. Б. Жукова, А. И. Задорожний, В. Д. Толмачева, *ibid.* с. 3121.
22. В. Н. Богомолов, Э. Л. Луценко, В. П. Петрановский, С. В. Холодкович, Письма ЖЭТФ 23, 528 (1976).
23. В. Н. Богомолов, А. И. Задорожний, ФТТ 17, 1652 (1975).
24. Э. А. Мелвин-Хьюз, Физическая химия, кн. 1, М., ИЛ, 1962.
25. С. Н. Задумкин, в сб. Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах, Нальчик, Кабардино-Балкарское книжное изд., 1965.
26. J. Stefan, Ann. Phys. 29, 655, 1886.
27. E. Orowan, Proc. Roy. Soc. A316, 473 (1970).
28. В. Н. Богомолов, Т. И. Волконская, А. И. Задорожний, А. А. Капанадзе, Э. Л. Луценко, ФТТ 17, 1707 (1975).
29. G. J. Coombes, J. Phys. F2, 441 (1972).
30. H. Reiss, I. B. Wilson, J. Colloid. Sci. 3, 551 (1948).
31. В. Н. Богомолов, Ю. А. Кумзеров, Письма в ЖЭТФ 21, 434 (1975).  
В. Н. Богомолов, Ю. А. Кумзеров, Д. Д. Прокофьев, А. П. Смирнов, С. И. Ципкин, ФТТ 18, 971 (1976).
32. В. Н. Богомолов, Н. А. Клущин, Ю. А. Кумзеров, П. А. Черемных, *ibid.* с. 1476.