

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**МЕЖДУАТОМНЫЕ СИЛЫ В ТВЁРДЫХ И ЖИДКИХ ТЕЛАХ****Я. И. Френкель****1. ЭНЕРГИЯ СИЛ ПРИТЯЖЕНИЯ
И СИЛ ОТТАЛКИВАНИЯ В МЕТАЛЛАХ**

Вопрос о природе межуатомных сил в твёрдых телах уже неоднократно подвергался теоретическому исследованию. Краткую сводку полученных результатов можно найти в книге Борна и Майер. Результаты эти нужны, однако, в некоторых дополнениях принципиального характера, рассмотрению которых и посвящена данная заметка.

Принято разделять межуатомные силы на два класса: силы притяжения и силы отталкивания. Это разделение представляется вполне оправданным в случае металлических тел, где силы притяжения имеют чисто электростатический характер (притяжение положительных ионов к отрицательно заряженному газу, образованному коллективизированными электронами, который заполняет приблизительно равномерным образом всё пространство между ионами), тогда как силы отталкивания имеют кинетический характер (сводясь к давлению электронного газа). Таким образом, энергия сил притяжения (U) является потенциальной, а энергия сил отталкивания (K) — кинетической. Состояние равновесия, характеризуемое условием минимума суммарной энергии $W = U + K$, является не статическим, а динамическим, так же как и в случае отдельных атомов или молекул, в которых кинетические силы сводятся к центробежным силам, преодолевающим притяжение электронов к положительным ядрам.

В простейшем случае атома водорода потенциальная энергия сводится к $-e^2/r$, где r — радиус электронной орбиты; что же касается кинетической энергии, то, принимая во внимание постоянство момента количества движения J , она может быть выражена через расстояние r по формуле $K = \frac{1}{2} m r^2 = \frac{J^2}{2 m r^2}$. Таким образом,

$W = -\frac{e^2}{r} + \frac{J^2}{2 m r^2}$. Минимум этого выражения определяется формулой $\frac{e^2}{r^2} = \frac{J^2}{m r^3}$, т. е. сводится к соотношению $K = -\frac{1}{2} U$, которое вытекает из клаузиусовой теоремы вириала и в данном случае непо-

средственно выражает равенство между электрической силой притяжения электрона и центробежной силой. Подставляя для J выражение $\frac{h}{2\pi}$, мы получаем для r боровский радиус нормальной водородной орбиты.

Совершенно аналогичным образом вириальное соотношение $K = -\frac{1}{2} U$ может быть применено к описанию равновесия сколь угодно сложной системы электрических зарядов, если только это равновесие может быть охарактеризовано одним каким-либо параметром, например, расстоянием R между соседними положительными ионами в случае металлов, и если скорость электронов v может быть связана с этим расстоянием квантовым соотношением де-Броглия $mv = \frac{h}{2R}$ (поскольку минимальная длина де-броглевских волн, описывающих движение электронов, приблизительно равна $2R$).

Вышеизложенная трактовка может быть применена, в принципе, и к любым другим — неметаллическим — телам. При этом, вообще говоря, оказывается необходимым для характеристики потенциальной энергии ввести не один, а несколько параметров ($R_1, R_2, \dots$) и выразить кинетическую энергию электронов с помощью квантовых условий как функцию этих параметров. Условия равновесия сводятся при этом к минимуму полной энергии в зависимости от $R_1, R_2, \dots$. Этот путь решения задачи о строении молекул и твердых тел пока ещё не был испробован, и я на нём не буду останавливаться. Что же касается более общего и правильного пути, который заключается в решении уравнения Шредингера для волновой функции, описывающей поведение электронов при данном расположении положительных ядер (характеризуемом параметрами $R_1, R_2, \dots$) и отыскании минимума энергии W в зависимости от этих параметров, то ввиду сложности этой задачи она подменялась до сих пор задачами о движении отдельных электронов, без непосредственного учёта взаимодействия между ними, в некоем внешнем поле, которое предполагалось «самосогласованным». В случае кристаллических твердых тел это самосогласованное поле неправильно определялось как периодическое поле с симметрией самого кристалла *). Этот метод, нашедший себе довольно широкое применение не только к металлам, но и к диэлектрикам, следует считать весьма грубым, даже при учёте эффектов электронного обмена, и мы не будем его касаться в дальнейшем.

2. СИЛЫ СЦЕПЛЕНИЯ И ОТТАЛКИВАНИЯ В ДИЭЛЕКТРИКАХ

Приведённая выше схема решения задачи о строении металлических тел, основанная на представлении о коллективизации наружных

*) Это определение было бы правильным лишь в отношении постороннего электрона, внесённого в данный кристалл; при исключении «самовоздействия» собственных электронов кристалла периодичность поля, действующего на каждый из них (со стороны положительных ионов и остальных электронов), нарушается.

(валентных) электронов отдельных атомов при соединении их в твёрдое или жидкое тело, совершенно неприменима к диэлектрикам, в которых подобная коллективизация не имеет места.

Рассмотрим, например, простейший случай твёрдого (или жидкого) диэлектрика, образованного сжиженным или закристаллизованным инертным элементом — скажем, аргоном.

Коллективизация валентных электронов у металлических атомов обусловлена тем, что у этих атомов валентные электроны связаны относительно слабо и движутся (выражаясь на языке теории Бора) по орбитам больших размеров. При таких условиях сближение атомов, при конденсации металлического пара, на расстояния, сравнимые с этими размерами, непосредственно приводит к коллективизации электронов; дальнейшее же сближение предотвращается вследствие возрастания кинетических сил (давления электронного газа).

В твёрдом аргоне орбиты наружных электронов остаются малыми в сравнении с межуатомными расстояниями (т. е. расстояниями между центрами атомов), ввиду чего коллективизация этих электронов (в том же смысле, как и у металлов) является невозможной, или, вернее, может быть осуществлена только принудительным путём, а именно, путём сжатия тела чрезвычайно большим внешним давлением (порядка миллиона атмосфер). Возникает вопрос, чем же обуславливается то обстоятельство, что сближение атомов аргона при его конденсации останавливается на таких расстояниях R , которые велики по сравнению с радиусом (r) их электронных оболочек.

На этот вопрос можно ответить следующим образом. Силы притяжения между атомами аргона, при условии $R \gg r$, сводятся к взаимной поляризации их, согласно теории Лондона, определяясь потенциальной энергией вида $U = -\frac{C}{R^6}$, где $C \cong \frac{1}{2} h\nu_0 \alpha^2$ (α — коэффициент поляризуемости атома, $h\nu_0$ — энергия связи одного из наружных электронов, т. е. его ионизационный потенциал). Эти лондоновские силы притяжения малы по сравнению с теми силами (химического характера), которые обуславливаются обобществлением электронов, в частности, у металлических тел.

Что же касается сил отталкивания, препятствующих дальнейшему сближению атомов аргона, то они обуславливаются коллективизацией наружных электронов, — но не той «эффективной» коллективизацией, которая приводит к возникновению мощной «химической» связи, а коллективизацией «неэффективной», обуславливающей монотонное увеличение сил отталкивания при сближении.

Как известно, один электрон может связать два протона (в ионе H_2^+), двигаясь около них симметричным или «чётным» образом, как показано на рис. 1 (который изображает волновую функцию электрона в различных точках прямой, соединяющей оба ядра). При этом энергия системы W как функция расстояния R между ядрами пред-

ставляется кривой рис. 2, которая характеризуется минимумом в точке R_0 , соответствующей устойчивому равновесию.

Однако при движении антисимметричного или нечётного типа (рис. 3), энергия системы W монотонно возрастает, обуславливая не-

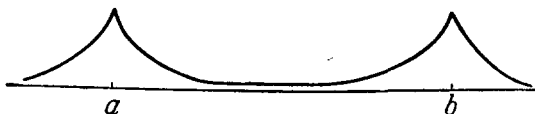


Рис. 1.

прерывно возрастающее отталкивание. Последнее сводится к электростатическому отталкиванию между одноимённо заряженными ядрами, а отчасти — к возрастанию кинетической энергии электрона, который в предельном случае $R \rightarrow 0$ переходит на двуквантовую орбиту ядра гелия (тогда как в случае рис. 1 его движение сводится при $R = 0$ к одно-квантовому).

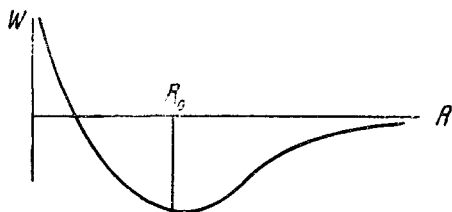


Рис. 2.

Предыдущие результаты не изменяются существенным образом при замене одного электрона двумя, т. е. при замене иона H_2^+ молекулой H_2 . В

случае двух атомов гелия положение вещей осложняется, так как одна пара электронов (с противоположными спинами) обобществляется симметричным, а другая пара — антисимметричным образом, в ре-

зультате чего суммарная энергия изменяется примерно так, как показано на рис. 4, что фактически исключает возможность образования стабильной молекулы He_2 , или более

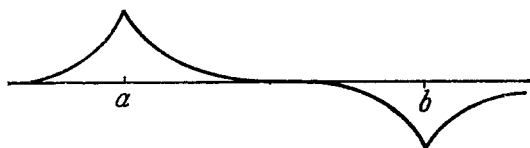


Рис. 3.

сложного агрегата — конденсированного тела с прочно связанными атомами.

Все инертные элементы характеризуются «замкнутостью» наружного слоя своей электронной оболочки, т. е. наличием в ней чётного числа электронов, движущихся попарно, с противоположными спинами, по орбитам одинакового квантового характера. Поэтому при сближении атомов этих элементов половина электронов обобществляется чётным (симметричным) образом, а половина — нечётным (антисимметричным), в результате чего возникают силы отталкивания, монотонно возрастающие с убыванием расстояния.

Наличие неэффективной коллективизации, связанной с появлением этих сил отталкивания, нисколько, однако, не мешает одновременному появлению сил, обусловленных взаимной поляризацией атомов.

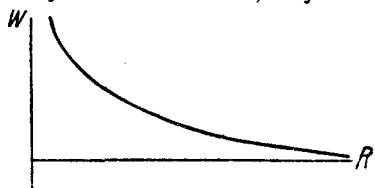


Рис. 4.

При больших расстояниях между ними (точнее их центрами) эти поляризационные силы притяжения оказываются больше сил отталкивания, обусловленных коллективизацией; при меньших же расстояниях последние получают перевес. Суммарная энергия W , учитывающая оба эффекта, имеет такой же (примерно) вид, как на рис. 2, и соответствует образованию стабильной системы при некотором равновесном междуатомном расстоянии R_0 .

3. ОДНОВРЕМЕННОЕ ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ ВЗАИМНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ АТОМОВ И НЕЭФФЕКТИВНОЙ КОЛЛЕКТИВИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ

Вышеизложенные результаты не содержат ничего нового; они приведены, в частности, в книге Борна-Майер. Однако в этой книге так же, как и в оригинальных статьях ряда авторов, на которые она ссылается, не выяснена должным образом физическая сторона дела. А именно, с одной стороны, известно, что лондоновские поляризационные (или «дисперсионные») силы проявляются лишь при таких междуатомных расстояниях R , которые много больше «радиуса атомов» r , а с другой стороны, предполагается, что обобществление электронов — как эффективное, так и неэффективное — может иметь место лишь в том случае, когда R имеет одинаковый^{*} порядок с r или даже меньше последнего.

Нетрудно видеть, что это предположение не соответствует действительности. Оно соответствовало бы ей лишь в том случае, если бы электроны двигались по законам классической механики, исключаящим возможность проникновения их через потенциальные барьеры в тех областях, в которых потенциальная энергия U больше, чем полная W , т. е. в которые электрон мог бы проникнуть лишь с отрицательной кинетической энергией. Квантовая механика, напротив того, обеспечивает возможность подобного проникновения, — правда, с вероятностью, экспоненциально убывающей с увеличением глубины проникновения в классически запрещенную область. Таким образом, обобществление электрона двумя протонами (или какими-либо другими ядрами) по типу рис. 1 или рис. 2 возможно, в принципе, при сколь угодно большом расстоянии R между ними. Состояния, описываемые обычно волновой функцией

$$\varphi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(r) + \psi_b(r)]$$

или

$$\varphi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(r) - \psi_b(r)]$$

(где $\psi_a(r)$ и $\psi_b(r)$ — функции, описывающие движение электрона вокруг ядра a или b , при отсутствии другого), должны быть при этом несколько изменены путём учёта поляризации, испытываемой одним из атомов водорода, образованных электроном при локализации его на ядре a или b под влиянием электрического поля $E = \frac{e}{R^2}$, создаваемого вторым ядром. Иными словами, функции $\psi_a(r)$ и $\psi_b(r)$ должны быть заменены несколько отличными функциями $\psi'_a(r)$ и $\psi'_b(r)$, учитывающими этот поляризационный эффект, т. е. эффект Штарка в поле E .

Аналогичные соображения относятся к случаю наличия двух электронов. Согласно Гайтлеру и Лондону, состояние, соответствующее эффективному обобществлению обоих электронов, описывается симметричной функцией вида

$$\Phi_+(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(r_1)\psi_b(r_2) + \psi_a(r_2)\psi_b(r_1)],$$

тогда как антисимметрическая функция

$$\Phi_-(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(r_1)\psi_b(r_2) - \psi_a(r_2)\psi_b(r_1)]$$

соответствует неэффективному обобществлению (т. е. такому, при котором энергия всей системы монотонно возрастает с уменьшением расстояния R). Для того чтобы учесть влияние взаимной поляризации атомов, необходимо в этих формулах заменить функции ψ на функции ψ' , учитывающие эту поляризацию. При таких условиях мы могли бы, в принципе, наряду с обычной молекулой водорода, характеризуемой функцией Φ_+ и большой энергией связи, получить молекулу второго типа, описываемую антисимметричной функцией Φ_- , с относительно весьма слабой поляризационной связью, которая соответствует равновесию между лондоновскими поляризационными силами и силами отталкивания, обусловленными неэффективной коллективизацией электронов. Для такой антисимметричной молекулы равновесное расстояние R_0 было бы, конечно, значительно (в несколько раз) больше, чем для «симметричной». Благодаря стремлению любой системы перейти (при низких температурах) в состояние с наименьшей возможной энергией, антисимметричная молекула водорода должна была бы рано или поздно перейти в симметричную. При этом результирующий спин её должен был бы измениться на 2 единицы, т. е. перейти от значения 2 к значению 0 (если спин одного электрона считать равным единице). Вероятность такого перехода, который может произойти лишь под действием магнитных сил, способных переменить направление спина одного из электронов (в частности, под влиянием магнитного взаимо-

действия последних), относительно мала — порядка вероятности перехода атомов гелия из ортосостояния (со спином 2) в парасостояние (со спином 0).

При замене атомов водорода атомами гелия или какого-либо иного инертного газа мы получаем существенно отличную ситуацию, так как в этом случае состояния симметричного типа не могут осуществляться и, таким образом, реализуются лишь антисимметричные состояния, при которых силы отталкивания, обусловленные неэффективной коллективизацией электронов, уравниваются силами поляризационного притяжения на сравнительно больших расстояниях, что соответствует сравнительно слабой ван-дер-ваальсовой связи между атомами.

4. МЕЖДУЧАСТИЧНЫЕ СИЛЫ В СЛУЧАЕ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

Обычные молекулы водорода подобны атомам гелия в том отношении, что они содержат два электрона в одном и том же стационарном (квантованном) состоянии, с противоположными спинами. Поэтому при сближении двух подобных молекул происходит то же самое, что и при сближении двух атомов гелия, а именно, неэффективная коллективизация электронов, связанная с появлением сил отталкивания, и взаимная поляризация, приводящая к появлению ван-дер-ваальсовских сил притяжения. Жидкий или твердый водород, образующийся при конденсации газообразного, держится поэтому на таких же силах, как и гелий, чем и объясняется его сходство с последним в смысле малой плотности, малости скрытой теплоты испарения и низкой критической температуры. Некоторые авторы высказывали ранее предположение о возможности существования жидкого или твердого водорода в металлическом состоянии (с гораздо большей плотностью, гораздо более высокой критической температурой и электропроводностью). В пользу подобного предположения не существует, однако, никаких доводов. Металлический водород, вероятно, обладал бы гораздо меньшей энергией образования, чем обычный, в котором главная часть энергии образования соответствует энергии связи атомов в молекулах, тогда как взаимодействие последних друг с другом оказывается весьма слабым. Таким образом металлический водород можно было бы рассматривать, в лучшем случае, как метастабильное состояние водорода, способное перейти, с освобождением большой энергии в обычное. В случае большинства других веществ, существующих в твердом состоянии в виде обособленных молекул, эти молекулы связываются друг с другом примерно таким же образом, как и молекулы водорода, т. е. поляризационными силами, которые уравниваются силами отталкивания, обусловленными неэффективной коллективизацией наружных электронов.

В некоторых случаях, однако, благодаря антагонизму между внутренними и внешними связями, молекулы при соединении друг с другом в твердое или жидкое тело разрываются на атомы или радикалы

с противоположными электрическими зарядами, которые обуславливают появление гетерополярной или ионной связи между ними. Прототипом таких ионных соединений является каменная соль.

При этом силы отталкивания между положительными и отрицательными ионами опять-таки обуславливаются неэффективным обобществлением наружных электронов.

Во всех этих случаях энергия сил отталкивания, в отношении своей зависимости от межуатомного расстояния, может быть описана приближённым образом с помощью экспоненциальной функции вида Ae^{-aR} (или произведения её на некоторый полином), тогда как энергия сил притяжения (поляризационных) имеет вид $-\frac{C}{R^6}$. Роль кинетической энергии играет, таким образом, более сложная величина, в которой слиты нераздельным образом и кинетическая и потенциальная энергия коллективизуемых электронов.

В случае сложных молекул представление о силах притяжения и силах отталкивания, как силах центральных, исходящих из некоторой точки молекулы — её центра — или приложенных к этому центру, становится, очевидно, неправильным и должно быть заменено представлением о совокупности более или менее значительного числа подобных центров для одной и той же молекулы. Этими центрами могут быть отдельные атомы, образующие молекулу, или же связи между соседними атомами, образованные коллективизированными электронами, или, наконец, и то и другое. Силы сцепления между подобными сложными молекулами могут быть сведены, как показал Лангмюр в 1926 г., к своеобразному поверхностному натяжению между молекулами, если их трактовать как миниатюрные твёрдые тела, или, в общем случае, между отдельными разнородными частями одинаковых молекул; силы же отталкивания, определяющие «твёрдость» молекул, т. е. неспособность отдельных звеньев сблизиться дальше некоторого предела, можно при этом попрежнему связывать с неэффективной коллективизацией наружных электронов.

5.

Мы видели выше, что в случае металлов с их «эффективно коллективизированными» электронами силы отталкивания имеют чисто кинетический характер, т. е. обуславливаются давлением газа, образованного этими электронами. То обстоятельство, что кинетическая энергия электронов может быть трактована как потенциальная энергия атомов, определяемая взаимным расстоянием последних, связано с тем, что электроны движутся гораздо быстрее, нежели атомы, и что при данных квантовых условиях, остающихся неизменными при перемещении атомов, кинетическая энергия электронов определяется однозначным образом расположением атомов или, точнее, атомных ядер, которые при этом считаются неподвижными.

Увеличение объёма твёрдых тел при их нагревании связано, как известно, с тепловым движением атомов или, что то же самое, с их кинетической энергией. Поскольку потенциальная энергия (обусловленная расположением и движением электронов при данном расположении ядер) имеет вид, изображённый на рис. 2, сближение атомов при данной энергии их колебаний оказывается меньше, чем их удаление, — что, как известно, и приводит к тепловому расширению. Последнее можно рассматривать также как результат теплового давления, обусловленного квази-упругим колебательным движением атомов, при учёте зависимости частоты этих колебаний ν от объёма. При комнатных температурах это тепловое давление выражается формулой

$$p = -3RT \frac{\partial \lg \nu}{\partial V},$$

где T — температура, а V — объём. В общем случае $3RT$ следует заменить средней величиной тепловой энергии (которая при низких температурах сводится к AT^4).

Поскольку колебательное движение атомов, согласно квантовой механике, не прекращается при абсолютном нуле температуры, сохраняя при этом энергию, соответствующую величине $\frac{1}{2} h\nu$ для колебаний каждой частоты ν , силы межуатомного отталкивания в твёрдых телах сохраняют отчасти кинетический характер даже при $T=0$. В случае большинства тел, при не слишком низких температурах, это обстоятельство практически не играет роли. Однако в случае такого вещества, как гелий, оно имеет чрезвычайно важное значение для правильного понимания свойств этого вещества, как при $T > 0$, так и при $T = 0$.

Лондон показал в 1937 г., что малая плотность гелия (около 0,1 при $T \approx 0$) объясняется именно тем остаточным давлением, которое производится его атомами и которое может быть вычислено, если считать, что атомы гелия колеблются не гармонически, а так, как если бы силы притяжения между ними отсутствовали бы вовсе. При таких условиях движение каждого атома можно представить себе как прямолинейное и равномерное в пределах той «клетки», которую он занимает; эта клетка ограничена со всех сторон, словно прутьями, окружающими атомами, от которых он отскакивает, как от твёрдых стенок. Если радиус атома гелия обозначить через a , а радиус сферической ячейки, которую он занимает, — через R , то центр его может двигаться в пределах шара с радиусом $R - a$.

Волновая функция его в нормальном состоянии выражается при этом формулой вида

$$\psi(r) = \frac{A}{r} \sin \frac{\pi r}{R-a},$$

а кинетическая энергия в этом состоянии оказывается равной

$$K = \frac{\left(\frac{h}{\lambda}\right)^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left[\frac{h}{2(R-a)} \right]^2,$$

где $\lambda = 2(R - a)$ — длина волны, а m — масса. Радиус ячейки определяется атомным объёмом v (т. е. объёмом, приходящимся на 1 атом) по формуле $v = \frac{4\pi}{3} R^3$.

Исходя из этих соображений, нетрудно показать, что наиболее выгодным (с точки зрения минимума энергии) расположением атомов гелия при $T = 0$ является не такое, которое соответствует компактной упаковке шаров, т. е. наличию у каждого атома 12 соприкасающихся с ним соседей, при $R = a$ (в этом случае кинетическая энергия K , согласно предыдущей формуле, обратилась бы в бесконечность), а такое, которое соответствует вдвое или даже втрое меньшему числу соседей (т. е. простое кубическое, или алмазоподобное), причём разность $R - a$ оказывается сравнимой с a . Таким образом, в этом случае силы отталкивания, обусловленные неэффективной коллективизацией наружных электронов, приводят к возникновению дополнительных чисто кинетических сил отталкивания, обуславливающих колебательным движением самих атомов, как твёрдых шариков. Опытное изучение строения жидкого гелия II вблизи температуры абсолютного нуля при помощи рентгеновых лучей в общем подтверждает теоретические выводы Лондона; впрочем, полученные экспериментальные результаты говорят скорее в пользу строения типа простой кубической решётки, чем алмазоподобного строения, соответствующего кубической решётке тетраэдрического типа.

Вопрос этот в настоящее время не вполне выяснен, так же как общая теория свойств гелия в жидком состоянии при очень низких температурах. Во всяком случае, однако, ясно, что кинетические силы отталкивания не только электронного, но и атомного происхождения (обуславливающие тепловое давление атомов при $T > 0$) должны играть решающую роль для правильного понимания этих свойств.