

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**СТРОЕНИЕ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ*)****И. В. Радченко**

ВВЕДЕНИЕ

1. Ближний и дальний порядок

Существенной особенностью размещения атомов в кристалле является дальний порядок. Он характеризуется тем, что в решетке возможны только дискретные межуатомные расстояния. Например, для плотно упакованной решетки возможны расстояния $a\sqrt{n}$, где n — целое число, a — кратчайшее межуатомное расстояние.

Так как в жидкости нет дальнего порядка, то размещение атомов в ней не может быть описано с помощью пространственной решетки. Для этой цели служит функция плотности размещения $\rho(r)$ или функция вероятности $W(r)$, представляющая собой относительную вероятность одновременного нахождения одного атома в элементе объема dV_1 и другого в элементе объема dV_2 на расстоянии r от dV_1 .

Допустим, что произвольный атом, участвуя в тепловом движении, перемещается вместе с шаровым слоем, образованным описанными около него сферами, из которых одна имеет радиус r , а другая на dr больший. Вследствие теплового движения число атомов в слое будет меняться в функции времени и положения центрального атома. Если среднее по времени и пространству число атомов в шаровом слое равно n_r , то, разделив n_r на объем $4\pi r^2 dr$, получим среднее число атомов в единице объема на расстоянии r от произвольно выбранного атома:

$$\rho = \frac{n_r}{4\pi r^2 dr}.$$

На расстояниях в несколько атомных диаметров, как показывают рентгеновские и модельные исследования^{8,9}, $W(r) = 1$ и $\rho = \rho_0$, где ρ_0 есть среднее число атомов в единице достаточно большого объема жидкости.

Графически размещение частиц в жидкости изображается кривой, представляющей функцию $W(r)$ или $\rho(r)$. Эти кривые осциллируют около прямой $W = 1$, или соответственно $\rho = \rho_0$, что свидетельствует об отклонении размещения от равномерного в сторону большей или меньшей плотности сравнительно со средней. При другом способе графического изображения атомного распределения по оси абсцисс откладывается r , а по оси ординат $4\pi r^2 \rho$ и $4\pi r^2 \rho_0$. Тогда кривая $4\pi r^2 \rho$ осциллирует около $4\pi r^2 \rho_0$.

Характеристиками размещения атомов в жидкостях являются среднее координационное число и наиболее вероятный радиус координационной сферы. Средним координационным числом называется среднее число атомов, находящихся на поверхности сферы, описанной около произвольного атома радиусом,

*) См. также¹⁻⁷.

равным расстоянию до какого-либо другого атома. Радиус первой координационной сферы равен кратчайшему расстоянию между атомами. Согласно теории среднее координационное число на первой координационной сфере определяется площадью под первым максимумом на кривой радиального распределения^{10, 11}, а средний радиус координационной сферы — расстоянием от начала координат до основания перпендикуляра, опущенного из вершины максимума на ось абсцисс.

2. О методе рентгенографического определения функций $\rho(r)$ и $W(r)$

Функции $\rho(r)$ и $W(r)$ определяются по формулам¹¹⁻¹³

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0(r) + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty s I(s) \sin rs \, ds, \quad (1)$$

$$W = \frac{\rho(r)}{\rho_0(r)}, \quad (2)$$

где

$$s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta,$$

λ — длина волны, а

$$I(s) = \frac{\frac{I(s)}{N} - F^2}{F^2}, \quad (3)$$

причем $\frac{I(s)}{N}$ — интенсивность немодифицированного излучения в электронных единицах на атом и F — атомный фактор.

$I(s)$ находят следующим образом. Пучок рентгеновских лучей направляют либо на свободную поверхность жидкости, либо на жидкость, заключенную в тонкостенном стеклянном капилляре или между двумя параллельными листочками слюды. С помощью фотопленки или счетчиком Гейгера измеряют угловое распределение интенсивности рассеянных лучей. При фотографическом методе полученный снимок микрофотометрируют. По микрофотограмме определяют кривую интенсивности в функции от

$$s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta,$$

где 2θ — угол рассеяния. После внесения в эту кривую поправок на поглощение^{10, 14} и поляризацию образцом и монохроматором¹⁵ ее приводят к электронным единицам, используя табличные данные для атомного фактора^{16, 17} и руководствуясь тем, что при больших s интерференционных эффектов нет, и наблюдаемое рассеяние соответствует рассеянию беспорядочным размещением частиц. Затем находят интеграл (1) с помощью гармонического анализатора¹⁰, графическим интегрированием, тригонометрической интерполяцией¹⁸⁻²⁰ или с помощью фотомеханического приспособления²¹. В результате получают искомые кривые $4\pi r^2 \rho(r)$ и $W(r)$, а по ним вычисляют среднее координационное число и наиболее вероятный радиус координационной сферы.

В последнее время были подвергнуты критике теоретические основы метода интегрального анализа кривых интенсивности при расшифровке рентгенограмм жидкости^{22, 23}. Можно не соглашаться с этой критикой²⁴, но нет сомнения в том, что возможности данного метода ограничены, и потому для выявления

структуры приходится прибегать также к другим методам. Здесь уместно напомнить, что еще до того, как был разработан метод интегрального анализа кривых интенсивности, уже делались по рентгенограмме жидкости некоторые заключения качественного характера. Применявшиеся тогда методы не утратили своего значения и в наши дни, как вспомогательное средство определения структуры. Одним из таких методов является расчет периода по формуле Вульфа—Брэгга или Эренфеста—Кеессома^{25, 26}. Другой метод состоит в сопоставлении рентгенограммы жидкости с рентгенограммой того же вещества в кристаллическом состоянии. Следует упомянуть также метод расчета интенсивностей на основе модельных представлений²⁷.

3. Экспериментальные условия рентгенографии жидких металлов

Получение с жидких металлов рентгеновских снимков, пригодных для интегрального анализа кривых интенсивности, связано с большими экспериментальными трудностями.

Для получения плоской свободной поверхности металла, коэффициент поверхностного натяжения которого велик, приходится создавать поверхность больших размеров²⁸, например, в²⁹ для ртути 3×5 см². В³⁰ для той же цели расплавленный металл прижимался к листочку слюды толщиной 0,005 мм, натянутому на рамку, заранее ориентированную по оси камеры. Все это усложняет конструкцию рентгеновской камеры.

Вследствие большой ширины максимумов жидкости и возможного наложения их друг на друга³¹ радиус камеры должен быть достаточно большим — 70 мм и более. Это приводит к длительным экспозициям — в несколько десятков часов.

Во избежание окисления снимки со свободной поверхности должны производиться в вакууме или в защитной атмосфере, что создает дополнительные трудности: устранение вуалирования фотопленки от взаимодействия водорода, заполняющего камеру, с серой фотослоя³², поддержание постоянным уровня металла^{33–35}, снятие образующихся окислов^{29, 35} и т. п.

Получение снимков со свободной поверхности имеет ряд преимуществ, однако этот способ применим только к металлам с низкой упругостью пара.

При высоких температурах требуется охлаждение фотопленки и удаление образующихся паров²⁹. При низкой температуре образца надо предотвращать появление на его поверхности и стенках камеры росы или инея^{29, 36}.

Если пользоваться фильтрованным излучением, то при недостаточной толщине фильтра могут появиться на рентгенограмме ложные максимумы^{37, 38}, а при толстом фильтре экспозиция должна быть большей, чем при кристаллическом монохроматоре³⁹. Даниловым был разработан и успешно применен при рентгенографическом изучении жидких свинца, олова и висмута метод дифференциальных фильтров⁴⁰. Однако этот метод более сложен, чем монохроматизация отражением от кристалла.

Для точного определения положения максимумов на рентгенограмме приходится прибегать к калибровке камеры при помощи порошка алюминия, алмаза, каменной соли или окиси магния, насыпанного на поверхность расплавленного металла^{32, 41}. Иногда для той же цели пользуются окислами металла, с которого снимают рентгенограмму³³. Однако есть основания предполагать, что этот способ калибровки камеры может исказить дифракционную картину⁴².

Для перехода от микрофотометрической кривой к кривой интенсивности надо иметь шкалу почернений, выражающую зависимость почернения фотопленки от интенсивности падающих на нее лучей при данном времени экспозиции^{43–45}. Важно также правильно выбрать время экспозиции, так как при недодержке или передержке соотношение максимумов может получиться неверным^{46, 47}.

Кроме ошибок, связанных с техникой экспериментов, могут появиться ошибки при вычислении кривой радиального распределения: а) от неправильного учета поглощения, особенно при последовательном применении различных длин волн для выявления далеких максимумов^{46, 48}, б) от недостаточной разрешающей способности рентгеновского метода^{49, 50}, в) от неточного знания кривой интенсивности⁵⁰⁻⁵⁴ в области больших и малых значений s , г) от того, что кривая интенсивности известна не для значений s от 0 до ∞ , как требует теория, а для конечного интервала, никогда не большего 10^{-1} А.

Принс⁵⁶ считает эти ошибки настолько значительными, что в последнее время ставит под сомнение целесообразность им же самим (совместно с Чернике) предложенного в 1927 г. метода интегрального анализа кривых интенсивности с построением функций распределения. Поскольку экспериментальные ошибки неустраняемы, приобретает важное значение разработка методов их обнаружения и учета^{50, 51}.

От многих систематических ошибок свободен рентгеновский метод с применением счетчиков для определения кривых интенсивности⁴⁷ и метод нейтронографического исследования⁵⁷.

Заметим, наконец, что должно быть обращено внимание не только на исключение ошибок при получении кривой интенсивности и обработке результатов, но и на идентичность экспериментальных условий при повторных исследованиях. Значение этого выяснили Зауервальд и Освальд⁴². Они сопоставили периоды для ртути, вычисленные различными авторами, изучавшими ртуть

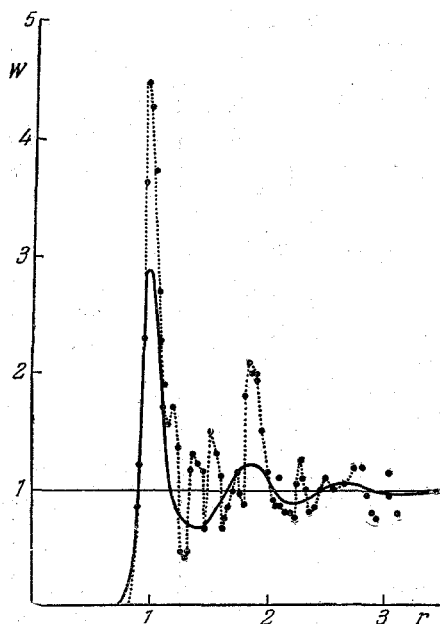


Рис. 1. Кривая вероятности распределения желатиновых шаров в растворе желатины в сопоставлении с кривой вероятности для ртути: — для ртути, для желатиновых шаров.

ствам близка к идеальной жидкости, и можно ожидать, что такая жидкость имеет плотнейшую упаковку атомов.

Первоначальные рентгенографические исследования ртути сводились к получению удовлетворительных снимков⁵⁸⁻⁶³ и к вычислению периодов

рентгенографически, и предположили, что различия объясняются не только экспериментальными ошибками, но и реальными различиями структуры, связанными с условиями получения рентгенограммы. Этот вывод подтверждался тем, что в вакуумной и газонаполненной камерах Зауервальд и Освальд получили несколько отличающиеся друг от друга результаты. Кроме того, выяснилось, что на поверхностное натяжение ртути заметно влияет наличие в камере газа, а также порошка каменной соли или другого вещества, применяемого для калибровки камеры. А эти изменения поверхностного натяжения некоторым образом связаны с изменениями структуры жидкости, что получает известное отражение на рентгенограмме.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ

Ртуть. Ранее и полнее других жидких металлов исследована рентгенографически ртуть. Она интересна тем, что по своим термодинамическим свой-

идентичности по формуле Вульфа—Брэгга или Кесомы—Эренфеста^{25, 26}. Основанием для такого вычисления служило предположение, высказанное уже в одной из самых ранних работ⁵⁹, что дифракционная картина, получаемая от ртути, объясняется наличием некоторой упорядоченности в размещении атомов.

Принс⁶⁴ обнаружил, что найденная им теоретическая кривая интенсивности рассеянных рентгеновских лучей для плотной упаковки атомов очень близка к экспериментальной кривой для ртути.

Дебай и Менке⁶⁵ впервые по экспериментальной кривой интенсивности вычислили функцию радиального распределения атомов ртути. Эта кривая была сопоставлена Дебаем с полученной им на модельном опыте кривой распределения шариков, между которыми нет сил взаимодействия^{10, 28, 65}. Было обнаружено хорошее совпадение этих кривых. Оно подтверждалось также дальнейшими опытами^{8, 66}. Для наглядности приведен рисунок из работы Морелля и Гильдебранда⁶⁶ (рис. 1). Сплошной линией изображена кривая вероятности распределения для атомов ртути, пунктиром — для твердых желатиновых шариков, взвешенных в растворе желатины. Подробности можно найти в⁶.

Кратки⁶⁷ предположил, что размещение атомов жидкости можно себе представить возникшим из размещения в некоторой идеальной кристаллической решетке путем его размывания вследствие теплового движения. Сопоставляя полученную Дебаем экспериментальную кривую для ртути с кривыми, полученными размыванием различных идеальных решеток, Кратки обнаружил очевидное сходство с кривой для размывтой гексагональной плотной упаковки (рис. 2).

Принс⁶⁸ разработал теорию, позволяющую рассчитывать кривые интенсивности рассеянных рентгеновских лучей для размывтых структур и таким путем непосредственно, т. е. без вычисления $W(r)$, определять структуру жидкости, сопоставляя экспериментальную кривую интенсивности с теоретическими. Этим методом также было найдено сходство структуры жидкой ртути со структурами размывтых плотных упаковок.

Данилов и Неймарк³⁶ исследовали ртуть рентгенографически при пониженных температурах и на основании сопоставления кривых интенсивности для жидкой ртути с рентгенограммой для твердой сделали заключение, что вблизи точки кристаллизации структура жидкой ртути отличается от плотноупакованной и приближается к ее структуре в кристаллическом состоянии, т. е. к ромбоэдрической⁶⁹. Чтобы убедиться в правильности такого вывода, следовало получить кривые атомного распределения при разных температурах и проследить их изменение по мере приближения к точке кристаллизации. Первые исследования такого рода были выполнены Бойдом и Уокером²⁹.

Бойд и Уокер получили снимки с жидкой ртути в фильтрованном излучении при разных температурах. В работе²⁹ приведены кривые интенсивности для температур -34° и $+175^\circ$ (рис. 3) и кривые распределения для температур -36° , -34° , 0° , 30° , 75° , 125° , 175° , 250° (рис. 4). Авторы ставили себе в заслугу

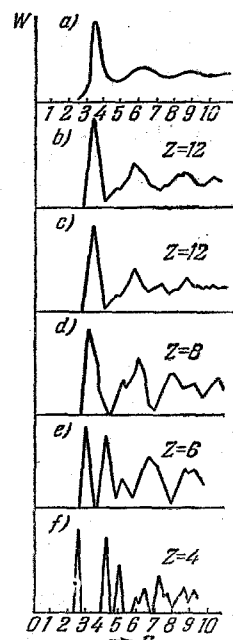


Рис. 2. Теоретические кривые вероятности для пяти упаковок шаров и кривая вероятности для ртути по Дебаю и Менке. Z означает координационное число для первой сферы: а) кривая для ртути по Дебаю и Менке, б) для гексагональной плотной упаковки, в) для кубической плотной упаковки, г) для объемно-центрированной решетки, е) для простой кубической решетки, ф) для тетрагональной решетки.

обнаружение максимума на кривой интенсивности при

$$\frac{\sin \theta}{\lambda} \approx 0,1,$$

не найденного никем до них, и приписали эту удачу правильному выбору угла между поверхностью ртути и пучком падающих на нее рентгеновских лучей ($\alpha = 4^\circ 11'$). Поскольку, однако, другие авторы^{10, 60}, получая снимки со ртути в аналогичных экспериментальных условиях, не обнаружили этого максимума, можно предположить, что он ложный и его появление в опытах²⁹ объясняется применением фильтрованного излучения⁴¹, как в опытах с жидким натрием³⁹. Странно однако, что Менке¹⁰ не обнаружил расщепления главного максимума при исследовании ртути, хотя он, как Бойд и Уокер, пользовался

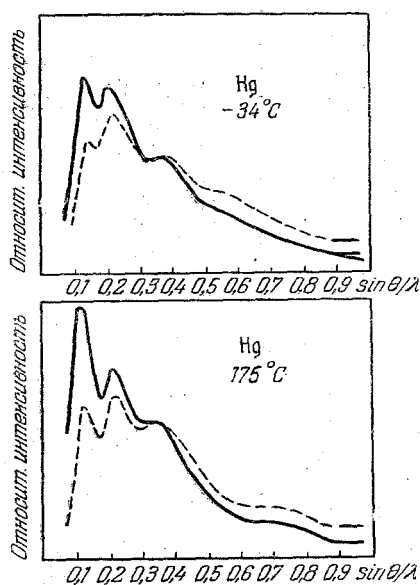


Рис. 3. Кривые интенсивности для ртути по Бойду и Уокеру.

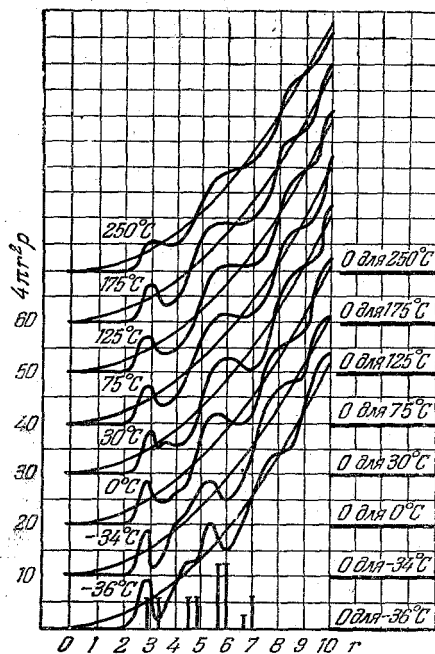


Рис. 4. Кривые радиального распределения ртути по Бойду и Уокеру.

фильтрованным с помощью циркония излучением от молибденового антикатада при напряжении 37 кВ. Для решения вопроса следовало применить строго монохроматическое излучение.

Кэмпбелл и Гильдебранд³³ воспользовались Mo-K_α излучением, монохроматизированным отражением от кристалла и получили снимки со ртути при температурах: -38° , 0° , 50° , 100° , 150° , 200° . Как и в работе²⁹, было найдено расщепление главного максимума на кривой интенсивности (рис. 5). Однако Хендус⁴¹, принимая во внимание, что результаты²⁹ противоречили исследованиям других авторов (о работе³³ он не упоминает), снова произвел рентгенографическое исследование ртути в Cu-K_α и Ag-K_α излучениях, монохроматизированных отражением от кристалла. При этом была получена кривая интенсивности, сходная с кривой Менке¹⁰ и отличающаяся от кривой Бойда и Уокера²⁹ — без максимума при

$$\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,1$$

(рис. 6). Следует заметить, что сами Бойд и Уокер²⁹, применив монохрома-

тическое излучение, не нашли*) указанного максимума. Поскольку, однако, этот максимум в одних работах по исследованию жидкой ртути найден, а в других — нет и притом не только в фильтрованном, но и в монохроматическом излучении, естественно предположить, что он ложный и обусловлен

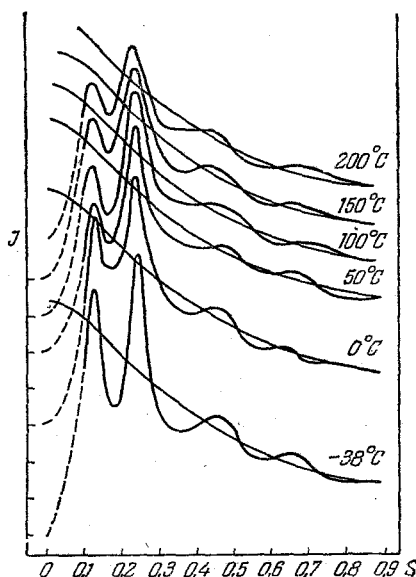


Рис. 5. Кривые интенсивности для ртути по Кэмпбеллу и Гильдебранду.

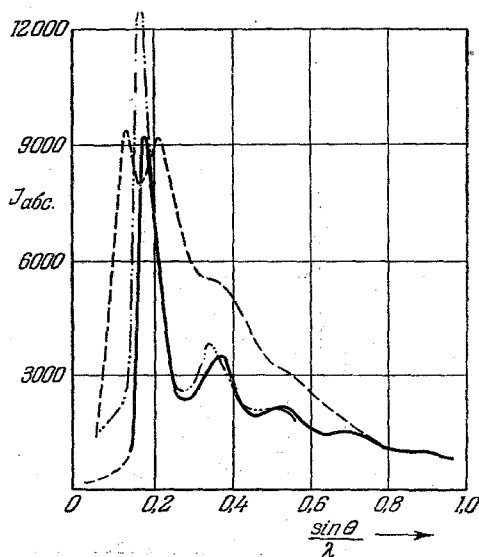


Рис. 6. Кривая интенсивности для ртути по Хендусу в сопоставлении с кривыми интенсивности других авторов: — по Хендусу, — по Бойду и Уокеру, по Менке.

особенностями фотографического метода измерения интенсивности. Действительно, Дженнингс^{70, 109}, пользуясь для измерения интенсивности счетчиком Гейгера, получил кривую для ртути при 22,7° без внутреннего пика на главном максимуме. На рис. 7 эта кривая приведена в функции от kR , где

$$k = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$$

и R — радиус атома ртути.

Нереальность рассматриваемого пика была подтверждена также нейтронографическими исследованиями Вайнярда⁷¹ (рис. 8) и рентгенографическими исследованиями, выполненными несколькими авторами⁷² в 1955 г.

Рассматривая вычисленную Хендусом кривую радиального распределения для жидкой ртути (рис. 9), мы видим, что положение главного максимума на этой кривой такое же, как в кристалле, а именно, при 3 Å, а малый максимум при $r = 3,47$ Å в точности совпадает с положением второй линии на рентгенограмме кристалла ртути.

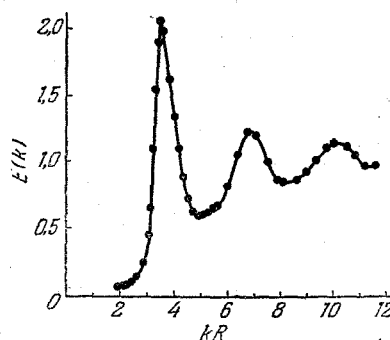


Рис. 7. Кривая интенсивности для ртути по Дженнингсу.

*) См. примечание в⁴¹ на стр. 419.

Путем измерения площади под первым максимумом Хендусом было найдено в первой координационной сфере 6 атомов, т. е. столько же, как в кристалле. Во второй координационной сфере радиусом 3,47 Å в жидкости

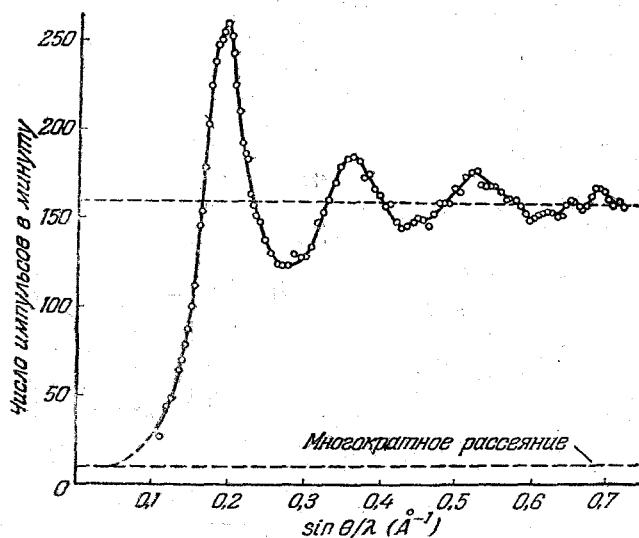


Рис. 8. Кривая рассеяния нейтронов ртутью Вайнярда.

найденно 4 атома, тогда как в кристалле 6. Заметим, что Бойд и Уокером²⁹ нашли координационное число для ртути при -38° также равным 6, несмотря на расщепление главного максимума. Таким образом, в данном случае форма кривой интенсивности в области малых углов не отразилась на координационном числе, что, по-видимому, является случайностью⁵³.

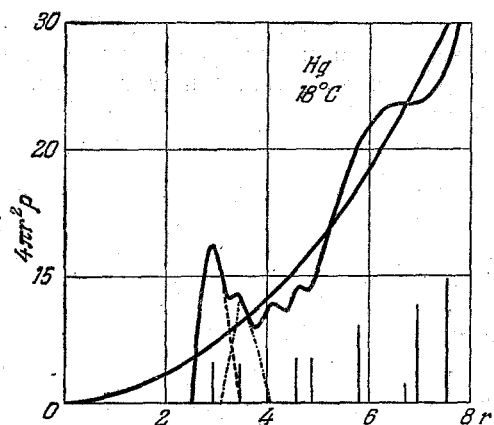


Рис. 9. Кривая радиального распределения атомов ртути по Хендусу.

он получил 10 атомов. Малые побочные максимумы по обе стороны главного (рис. 10) Вайнярд считает ложными на том основании, что их возникновение было предсказано теорией⁵¹ как раз на тех местах, где они были найдены, а именно, при 2,26 Å и 3,94 Å. Следует заметить, что побочный максимум на кривой радиального распределения ртути при $r = 4$ Å был найден также в работе Хендуса⁴¹ (рис. 9) и в работе Кэмпбелла и Гильдебранда³³ (рис. 11),

Второй максимум на кривой радиального распределения ртути совпадает с положением двух координационных сфер кристалла по 12 атомов в каждой и лежит примерно на расстоянии 6 Å. На еще большем расстоянии распределение приближается к равномерному.

При нейтронографическом исследовании Вайнярд⁷¹ по кривой радиального распределения (рис. 10) нашел 8,3 атома в первой координационной сфере, тогда как, производя пересчет по кривой Менке¹⁰,

а Финбак³⁰, пользуясь кривой интенсивности Кэмпбелла и Гильдебранда (рис. 5), подтвердил расчетом высказанное им предположение, что побочный максимум при $r = 4 \text{ \AA}$ обусловлен недостаточной разрешающей способностью рентгеновского метода.

Вопрос о реальности побочных максимумов на кривых радиального распределения ртути и других жидких металлов заслуживает особого внимания потому, что из их положения и температурной зависимости делаются выводы о характере трансляционного движения атомов жидкости. Например, Кэмпбелл и Гильдебранд объясняют побочный максимум при $r = 4 \text{ \AA}$ на кривой для ртути тем, что когда атомы из первой и второй координационных

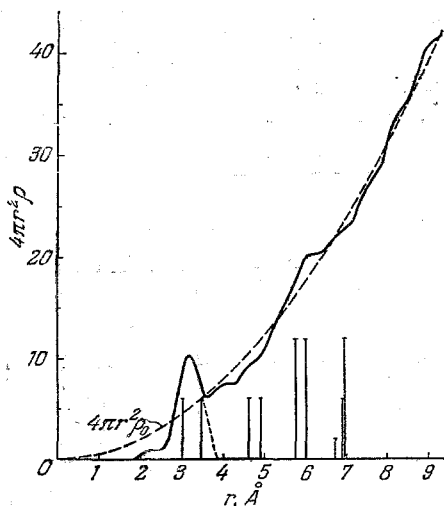


Рис. 10. Кривая радиального распределения атомов ртути по Вайнярду.

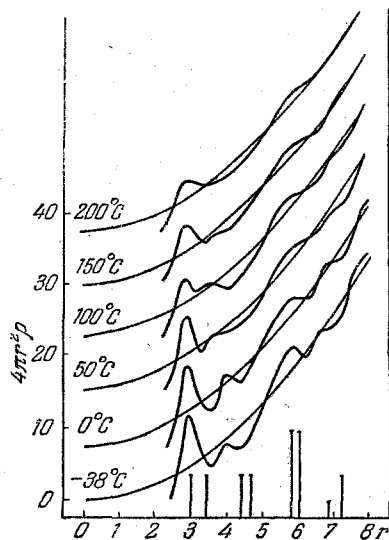


Рис. 11. Кривые радиального распределения атомов ртути по Кэмпбеллу и Гильдебранду.

сфер обмениваются положениями, они должны преодолевать известный потенциальный барьер и на некоторое время задерживаются на вершине этого барьера³³. Самойлов предлагает^{73, 102} более правдоподобное и наглядное объяснение, связывая появление расстояний, которых могло и не быть в равновесной укладке атомов, с временным задерживанием перемещающегося атома в пустоте, образованной равновесным распределением окружающих его атомов.

Соображения о том, как трансляционное движение атомов отражается на рентгеновской картине, очевидно, могут быть достаточно обоснованы только при условии получения надежных экспериментальных данных.

На основании рассмотренных работ по изучению строения ртути можно сделать следующий вывод. При температуре, близкой к точке кристаллизации, структура жидкой ртути соответствует ее структуре в кристаллическом состоянии, и координационное число такое же, как в кристалле, а именно 6, причем наиболее вероятный радиус координационной сферы равен $3 \text{ \AA}$. При повышении температуры координационное число возрастает до 8—10, при высоких температурах достигает 12, и структура становится плотно упакованной.

МЕТАЛЛЫ С ПЛОТНОЙ УПАКОВКОЙ АТОМОВ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

Золото. Золото представляет превосходный пример сходства структуры в твердом и жидком состояниях. Это проявляется в следующем.

А. Главный максимум на кривой интенсивности³² для 1100° (рис. 12) совпадает с первой линией на рентгенограмме порошка золота. Со всеми остальными максимумами жидкого золота совпадают положения центров тяжести групп линий, расположенных под этими максимумами, определяемые по формуле

$$X = \frac{\sum J_i x_i}{\sum J_i},$$

где J_i — интенсивность линии, x_i — положение линии.

Б. Средний радиус первой координационной сферы жидкого золота равен кратчайшему межуатомному расстоянию в кристалле золота, а именно 2,86 Å.

В. Из определения площади под первым максимумом на кривой атомного распределения³² (рис. 13) следует, что в первой координационной

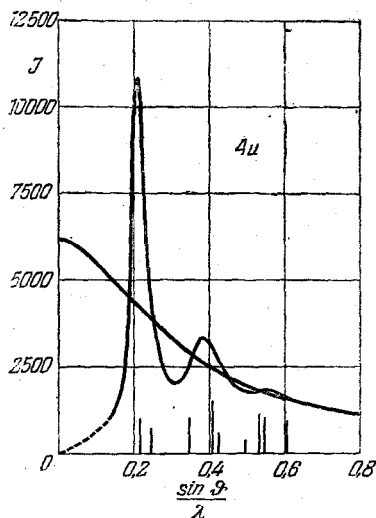


Рис. 12. Кривая интенсивности для золота по Хендусу.

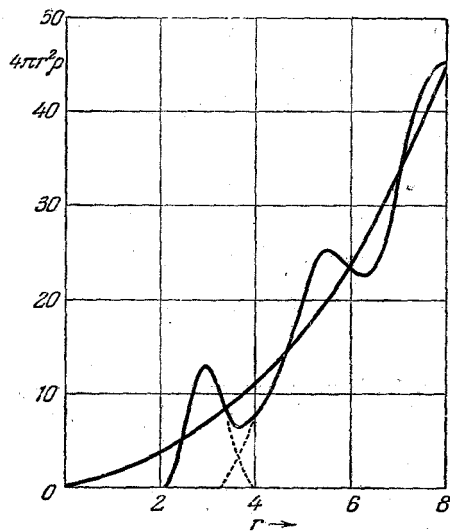


Рис. 13. Кривая радиального распределения атомов золота по Хендусу.

сфере жидкого золота находится, в среднем, 11 атомов, т. е. почти столько же, как в кристалле 12.

Свинец. При первоначальных рентгенографических исследованиях жидкого свинца^{34, 35, 74} был сделан вывод, что он имеет плотноупакованную структуру. Этот вывод соответствовал предположению, что металлы, имеющие плотную упаковку атомов в твердом состоянии, сохраняют ее и после плавления^{34, 35}. Впоследствии вывод был подтвержден электронографическими исследованиями⁷⁵. Однако Глокер и Хендус^{32, 76} на основании интегрального анализа кривой интенсивности (рис. 14) пришли к заключению, что структура свинца при плавлении резко меняется: каждый атом жидкого свинца имеет 8 соседей на расстоянии $r = 3,40$ Å и 4 соседа на $r = 4,37$ Å, тогда как в кристалле имеется 12 атомов на $r = 3,49$ Å, и 6 на $r = 4,95$ Å. Таким

образом, по Глокеру и Хендусу, при плавлении свинца уменьшаются координационные числа и кратчайшее межуатомное расстояние.

Чемберлен⁵⁷ исследовал жидкий свинец нейтронографически при температуре 390°C . Измерением площади под первым максимумом на кривой распределения (рис. 15) было найдено у каждого атома в среднем 12 ± 1 соседей на расстоянии $3,40 \text{ \AA}$, т. е. на $0,8 \text{ \AA}$ меньше, чем радиус первой координационной сферы в кристалле. Это уменьшение кратчайшего межуатомного расстояния при неизменности координационного числа можно согласовать с фактом увеличения объема свинца при плавлении^{77, 78} на $3,5\%$ только при условии, что локальные разрежения⁷³ в жидком свинце достаточно велики.

Данилов и его сотрудники исследовали жидкий свинец рентгенографически при температуре на $10\text{--}20^\circ$ выше точки плавления³⁰. На основании анализа кривой радиального распределения и сопоставления ее максимумов с распределением линий, характеризующих плотную упаковку атомов в твердом свинце, авторы сделали вывод об отсутствии резких изменений в свинце при его плавлении и об ошибочности работы³². Координацион-

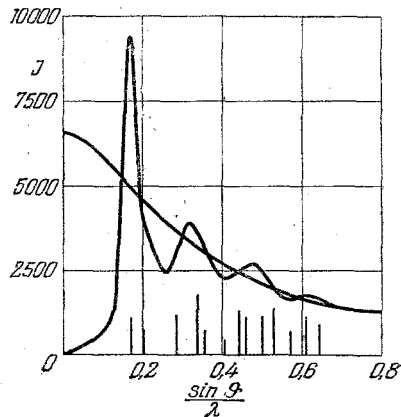


Рис. 14. Кривая интенсивности для свинца по Хендусу.

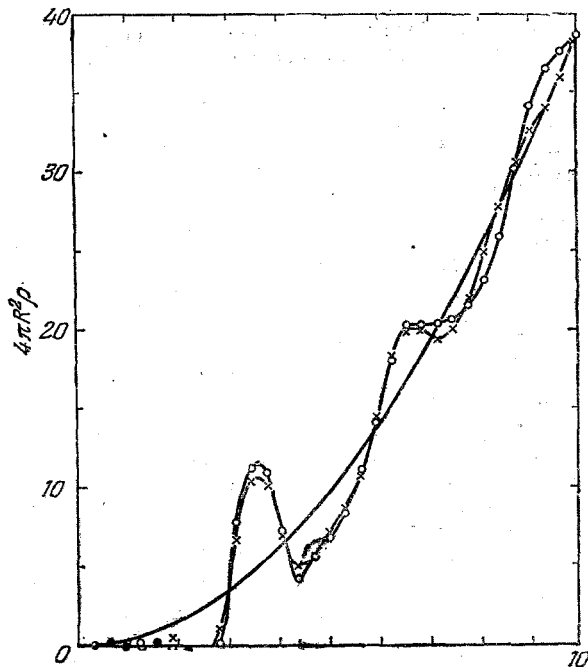


Рис. 15. Кривая радиального распределения атомов в жидком свинце по Чемберлену.

ное число было найдено равным 11, а среднее межуатомное расстояние $3,43 \text{ \AA}$, т. е. ближе к межуатомному расстоянию в кристалле, чем в³².

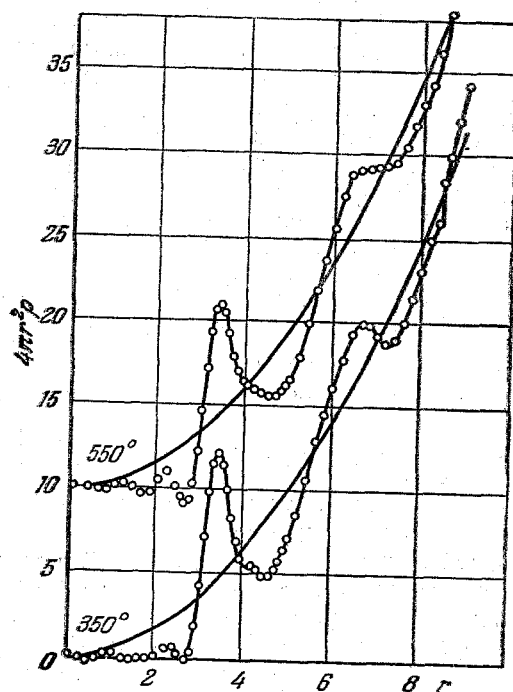


Рис. 16. Кривые радиального распределения атомов в жидком свинце по Шарра и Смит.

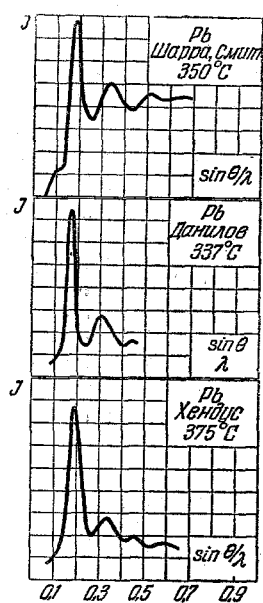


Рис. 17. Кривые интенсивности для жидкого свинца разных авторов.

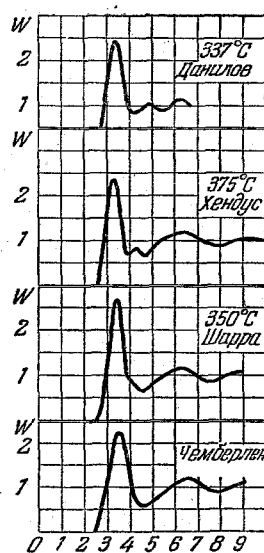


Рис. 18. Кривые W для жидкого свинца разных авторов.

Шарра и Смит⁷⁹ выполнили нейтронографическое исследование жидкого свинца при двух температурах: 350°C и 550°C . Полученные ими кривые радиального распределения приведены на рис. 16. Радиус первой координационной сферы оказался равным $3,40\text{ \AA}$ как при 350° , так и при 550° , т. е. таким же, как в³² и в⁵⁷, а координационное число для первой сферы 9,4 при 350° и 9,5 при 550° . Эти значения координационного числа для жидкого свинца являются средними между 8, найденным в³², и 11—12 в^{30, 57}.

Таким образом, вопрос о координационном числе для жидкого свинца остается нерешенным. Обращает, однако, на себя внимание тот факт, что кривые интенсивности, полученные разными авторами и разными методами, почти не отличаются друг от друга, по крайней мере, по положению максимумов и общему виду*) (рис. 17), тогда как имеются существенные отличия на кривых вероятности (рис. 18). Поэтому естественно предположить, что расхождения в оценке координационного числа в данном случае возникают в процессе интегрального анализа кривых интенсивности.

Таллий. Не останавливаясь на первоначальном исследовании жидкого таллия³⁴, рассмотрим результаты работы Хендуса³². Как у золота и свинца, главный максимум на кривой интенсивности таллия (рис. 19) совпадает с линией, соответствующей расстоянию между (002) плоскостями для гексагональ-

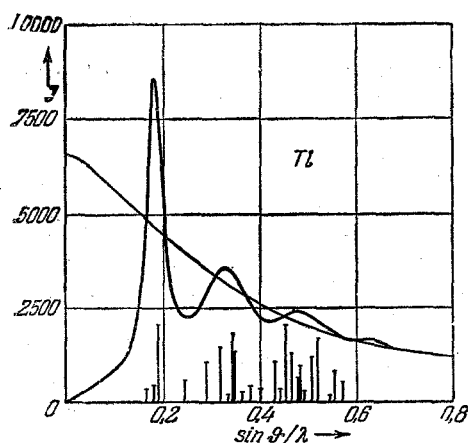


Рис. 19. Кривая интенсивности для таллия по Хендусу.

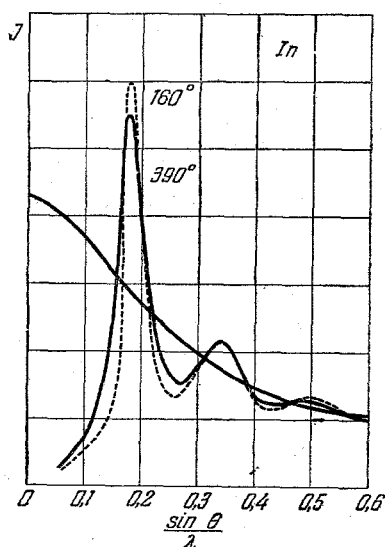


Рис. 20. Кривая интенсивности для индия по Гамертсфельдеру.

ной решетки. Координационное число оказалось равным 8 при радиусе координационной сферы $3,30\text{ \AA}$, а следующее координационное число равно 4 при $r = 4,42\text{ \AA}$, тогда как в кристалле оно равно 12 при $r = 3,45\text{ \AA}$. При последующих исследованиях следует убедиться, не обусловлен ли этот результат тем, что кривая интенсивности была определена до сравнительно небольших s .

Индий. Гамертсфельдер^{80, 81} получил кривые интенсивности для жидкого индия при двух температурах: 160°C и 390°C (рис. 20). По кривой радиального распределения (рис. 21) для 160° было найдено 8,5 атомов на $r = 3,17\text{ \AA}$ и 4 атома на $r = 3,37\text{ \AA}$ или 12 атомов на среднем расстоянии $3,32\text{ \AA}$. Таким образом, согласно этому исследованию координационное число индия при плавлении понижается от 12 до 8.

*) На кривой работы⁷⁹ не исключен атомный фактор.

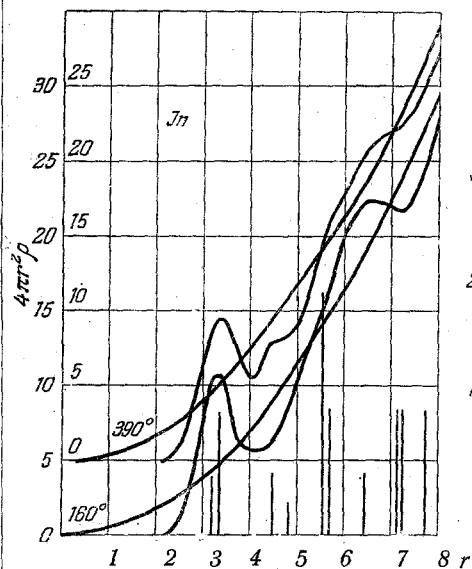


Рис. 21. Кривые радиального распределения атомов индия по Гамертсфельдеру.

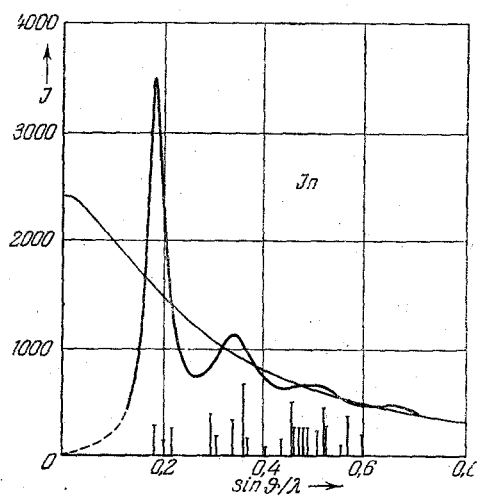


Рис. 22. Кривая интенсивности для индия по Хендусу.

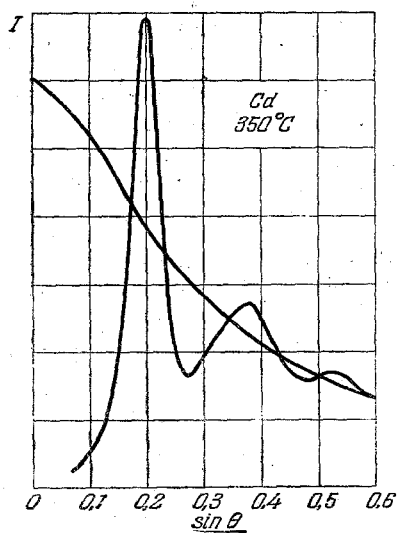


Рис. 23. Кривая интенсивности для кадмия по Гамертсфельдеру.

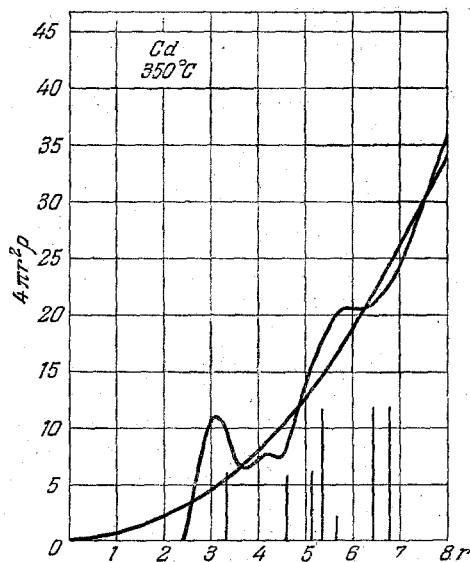


Рис. 24. Кривая радиального распределения атомов кадмия по Гамертсфельдеру.

При сопоставлении кривых интенсивности для 160° и 390° мы видим, что они мало отличаются друг от друга: только первый и третий максимумы немного шире и выше при более высокой температуре. Отсюда следует, что ближний порядок в жидкости сохраняется даже при повышении температуры более чем на 200° .

Интересно отметить, что на кривой атомного распределения для 390° (рис. 21) на $r = 4,3 \text{ \AA}$ появляется максимум, которого не было на кривой для 160° . Как указал Самойлов¹⁰², этот максимум, по-видимому, связан с трансляционным движением атомов, а следовательно, и с локальными разрежениями.

Глокер и Хендус^{32, 76} исследовали жидкий индий при 165° . Полученные ими кривые интенсивности (рис. 22) почти не отличаются от найденных в⁸⁰ и от микрофотометрической кривой электронограммы⁷⁵ жидкого индия. В³² так же, как и в⁸⁰, найдено, что при плавлении индия координационное число уменьшается от 12 до 8.

Кадмий. Кривая интенсивности^{80, 81} для жидкого кадмия (рис. 23) сходна с кривой для индия при 350°C . На кривой радиального распределения (рис. 24) обнаружен максимум при $r = 4 \text{ \AA}$, которому не соответствует никакая-либо координационная сфера кристалла. В жидком кадмии найдено 8,3 соседа у каждого атома на $r = 3,06 \text{ \AA}$, в кристалле же 6 на $r = 3,16 \text{ \AA}$ и 6 на $r = 3,34 \text{ \AA}$. Все это может говорить об изменении структуры кадмия при плавлении. Но для этого требуется доказать реальность максимума при $r = 4 \text{ \AA}$.

Алюминий и цинк. В работе Рэндалла и Руксби⁷⁴ было найдено, что положение главного максимума на рентгенограмме жидкого алюминия совпадает с первой линией на рентгенограмме твердого алюминия.

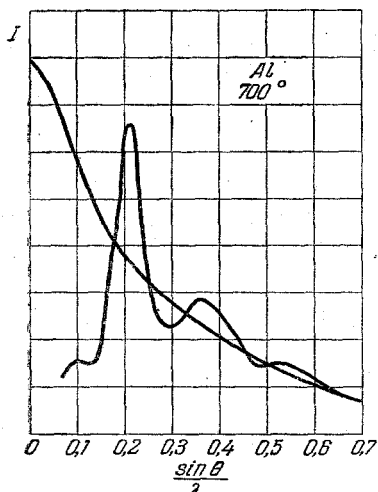


Рис. 25. Кривая интенсивности для алюминия по Гамертсфельду.

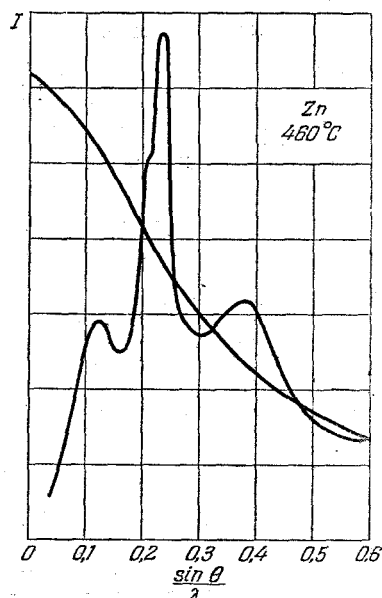


Рис. 26. Кривая интенсивности для жидкого цинка по Гамертсфельду.

Гамертсфельдер^{80, 81} получил снимки с жидких алюминия и цинка в монохроматическом излучении. Особенностью кривых интенсивности этих двух металлов является наличие добавочного максимума на внутренней стороне главного (рис. 25 и 26). По кривым радиального распределения (рис. 27 и 28) и для алюминия и для цинка было найдено по 10,8 атомов

в первой координационной сфере. Результаты рентгенографического исследования алюминия и цинка позволяют говорить, что в жидком виде у этих двух металлов распределение атомов почти плотнейшее.

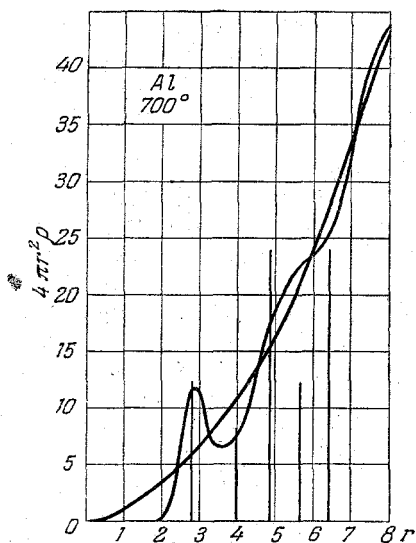


Рис. 27. Кривая радиального распределения атомов алюминия по Гамертсфельдеру.

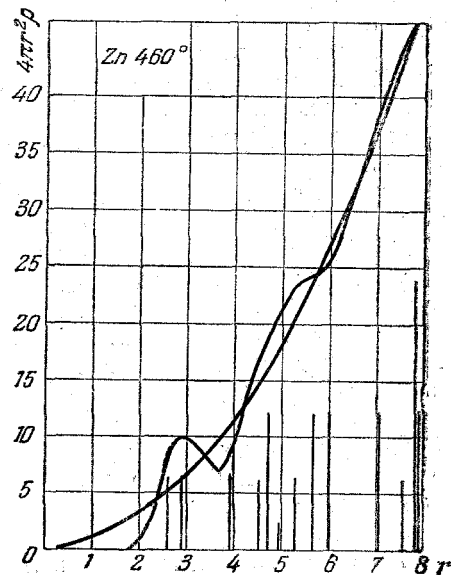


Рис. 28. Кривая радиального распределения атомов цинка по Гамертсфельдеру.

ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Натрий. Качественные рентгенографические исследования жидкого натрия выполнены Кеесомом⁸² и Рэндаллом и Руксби⁸³. Первые количе-

ственные исследования принадлежат Тарасову и Уоррену⁸⁴. Рассмотрим результаты более позднего исследования Тримбля и Гингрича⁸⁵. Эти авторы получили рентгеновские снимки жидкого натрия при восьми температурах, в Mo-K_α -лучах, помещая жидкость в стеклянные капилляры. В работе⁸³ приведены кривые интенсивности (рис. 29) и кривые радиального распределения для двух температур: 100° и 400° (рис. 30 и 31). Было найдено для жидкого натрия при 100° С восемь атомов на $r=3,83 \text{ \AA}$, в решетке же имеется 8 атомов на $r=3,72 \text{ \AA}$. Таким образом, при плавлении натрия его координационное число не изменяется. Кривые радиального распределения для натрия были использованы Уоллом⁸⁶ для вычисления теплоты плавления, причем получились удовлетворительные результаты.

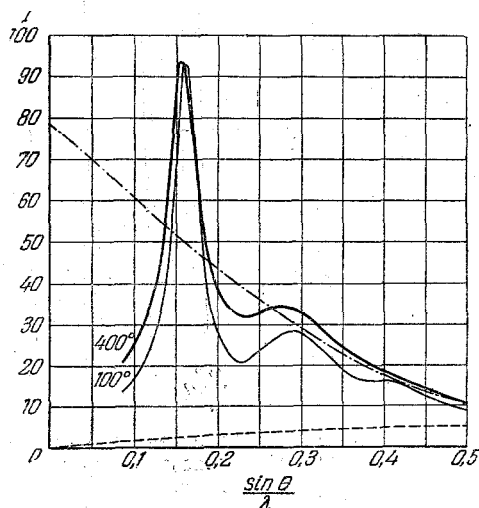


Рис. 29. Кривые интенсивности для жидкого натрия по Тримбля и Гингричу.

Калий. Не останавливаясь на первоначальных исследованиях жидкого калия вблизи точки плавления^{81, 82}, рассмотрим результаты количественных,

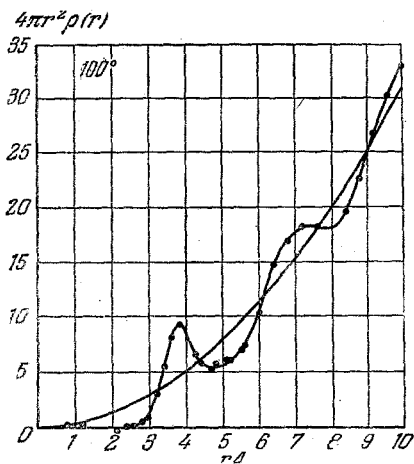


Рис. 30. Кривая радиального распределения для жидкого натрия при 100° по Тримбл и Гингричу.

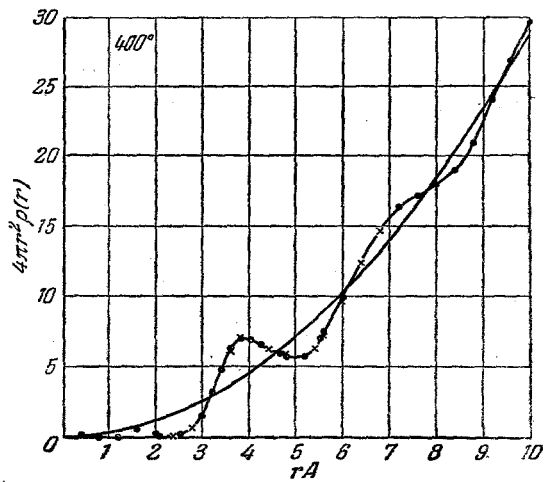


Рис. 31. Кривая радиального распределения атомов жидкого натрия при 400° С по Тримбл и Гингричу.

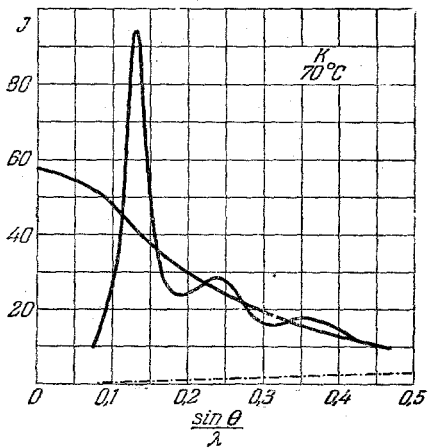


Рис. 32. Кривая интенсивности для жидкого калия при 70°С по Томасу и Гингричу.

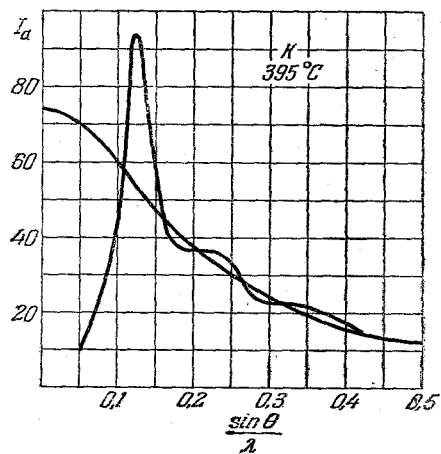


Рис. 33. Кривая интенсивности для жидкого калия при 395°С по Томасу и Гингричу.

исследований Томаса и Гингрича⁸⁷. По кривым интенсивности (рис. 32 и 33) этими авторами были построены кривые распределения (рис. 34 и 35). По этим кривым было найдено по восемь соседей у каждого атома как при 70° С, так и при 390°, т. е. столько же, как в кристалле. Таким образом даже при температуре, более чем на 300° превышающей температуру плавления, структура жидкого калия отлична от плотной. Этот вывод подтверждается следующими соображениями.

Первый максимум на кривой атомной плотности смещается от $r = 4,67 \text{ \AA}$ (при 70°) до $4,76 \text{ \AA}$ (при 390°). Если бы структура калия перешла после плавления

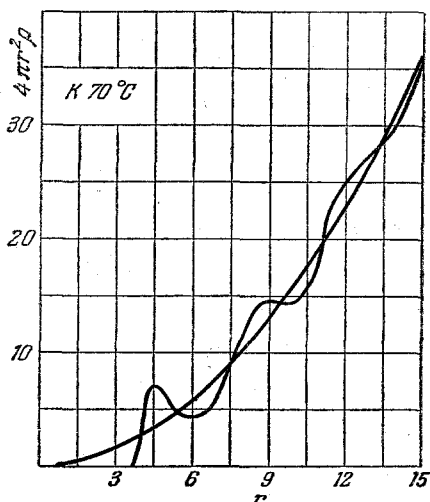


Рис. 34. Кривая радиального распределения атомов калия при 70° С по Томасу и Гингричу.

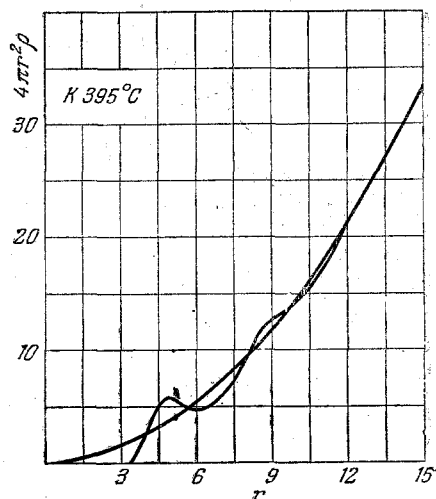


Рис. 35. Кривая радиального распределения атомов калия при 395°С по Томасу и Гингричу.

ния от размытой объемно-центрированной к плотноупакованной, то смещение положения первого максимума было бы большим, а именно, по вычислениям Данилова⁸⁸, от 4,67 до 4,95 Å. Если же предположить, что упаковка объемно-центрированного типа сохраняется и при более высокой температуре, то вычисленное изменение положения максимума согласуется с найденным экспериментально.

Рентгенографическое исследование жидкого калия представляет один из немногих примеров применения экспериментальных функций атомного распределения для вычисления физических констант. Так, Гильдебранд⁸⁹ вычислил по данным работы⁸⁷ отношение теплот испарения при 70° и при 390° и получил хорошее согласие с опытом, хотя это, по мнению Порай-Кошица⁹⁰, можно считать случайным, так как в основу расчета было положено явно не соответствующее действительности предположение, что взаимодействие обусловлено дисперсионными силами. Далее, Гингрич и Уолл⁹¹ из температурной зависимости кривых атомного распределения вычислили энтропии в точке плавления и в точке кипения, а также теплоты плавления и испарения, причем получилось удовлетворительное совпадение с опытом.

Литий, рубидий и цезий. Гамертсфельдер⁸¹ получил кривые атомного распределения для жидкого лития при 200° С и нашел у каждого атома 9,8 соседей на $r = 3,24 \text{ \AA}$, тогда как у кристалла координационное число 8. Однако вследствие несовершенства техники экспериментов результаты этого исследования нельзя считать достаточно точными^{81, 50}.

Рубидий и цезий исследовались только качественно⁸³.

МЕТАЛЛЫ С РЫХЛОЙ УПАКОВКОЙ АТОМОВ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ.

Галлий. Менке¹⁰ получил кривые интенсивности (рис. 36) и кривые вероятности (рис. 37) для двух температур: 18° и 45°С. При 18° галлий находился в переохлажденном состоянии. Побочный максимум на внешнем спаде главного (рис. 36) Менке поставил в связь с наличием двойных атомных слоев в кристалле⁹². Побочный максимум имеется также на кривой интенсивности жидкого галлия, полученной Хендусом³² (рис. 38). Реальность побочного максимума подтверждается, кроме того, электронографическими исследованиями Рихтера⁷⁵.

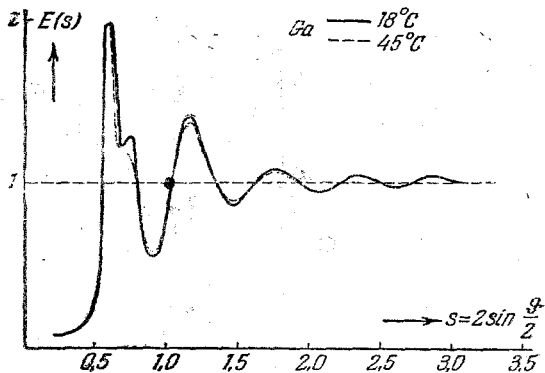


Рис. 36. Кривая интенсивности для жидкого галлия по Гамертсфельдеру.

С правой стороны главного максимума на рис. 38 проведена пунктирная линия симметрично его левой ветви и построена разность ординат для кривой интенсивности и этой пунктирной линии. Положение выделенного таким образом асимметричного побочного максимума совпадает с линиями (200) и (113) кристалла. Из

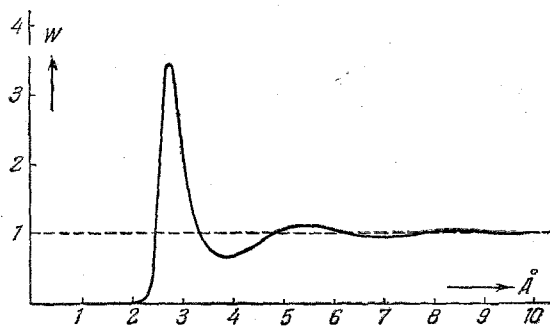


Рис. 37. Кривая W для галлия по Менке.

этого можно сделать вывод, что в жидком галлии вблизи точки кристаллизации сохраняются «следы» размещения атомов в кристалле. Исчезновение побочного максимума при температуре на 15–20° выше точки плавления свидетельствует о том, что силы, которыми обусловлена рыхлая решетка кристалла, сравнительно слабы, и потому достаточно небольшого повышения температуры после плавления, что-

бы сгладились родственные черты структур в твердом и жидком состояниях. В пользу такого представления говорит также отсутствие сходства между ходом кривой вероятности и распределением атомов по координационным сферам кристалла (рис. 39). Об этом говорит и анализ кривых распределения.

По кривой распределения Хендус³² нашел в первой координационной сфере жидкого галлия 11 атомов на $r = 2,77 \text{ \AA}$, тогда как в кристалле имеется 1 атом на $r = 2,48 \text{ \AA}$ и 6 атомов на $r = 2,71 - 2,77 \text{ \AA}$, т. е. 7 атомов приблизительно на том же расстоянии, что и в жидкости. Таким образом, структура галлия при плавлении существенно изменяется и приближается к плотной с координационным числом 12.

Так как объем галлия при плавлении уменьшается на 3,2%, то увеличение координационного числа, по-видимому, связано с тем, что при плавлении гомеополлярные связи, имевшиеся в кристалле, почти нацело заменяются металлической связью⁹³.

Висмут. В 1936 г. Данилов и Радченко³⁵ на основании сопоставления кривой интенсивности для жидкого висмута с кривыми интенсивности для

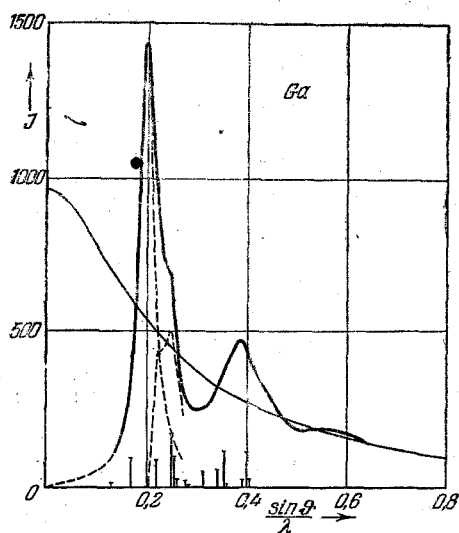


Рис. 38. Кривая интенсивности для жидкого галлия по Хендусу.

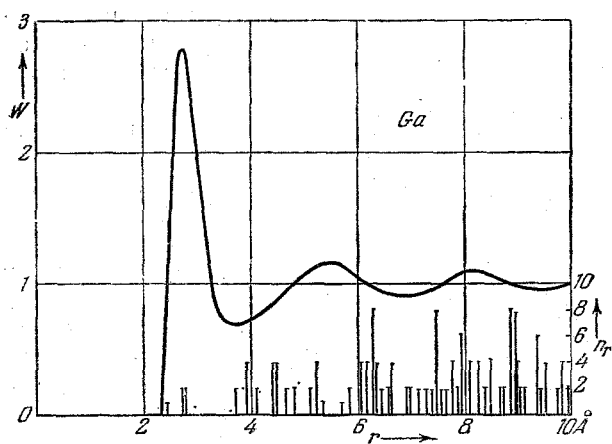


Рис. 39. Кривая W для галлия по Хендусу.

размытых идеальных структур⁶⁸ пришли к заключению, что структура жидкого висмута вблизи точки кристаллизации отлична от плотноупакованной и сохраняет некоторые черты взаимной координации, имевшейся в кристалле.

Рэндалл и Руксби⁷⁴, сопоставив рентгенограммы свинца и висмута, сделали, по-видимому, ошибочный вывод о полной тождественности структур этих металлов в жидком виде вблизи точки кристаллизации.

Рихтер⁷⁵ получил электронограмму расплавленной висмутовой пленки. При этом между двумя резкими интерференционными кольцами было обнаружено еще одно более слабое, в полном соответствии с результатами работы³⁵.

Рентгенографическое исследование жидкого висмута в строго монохроматическом излучении впервые было выполнено Хендусом³². Полученная им кривая интенсивности представлена на рис. 40. В первой координационной сфере при 390° было найдено 7—8 атомов на $r = 3,32 \text{ \AA}$, тогда как в кристалле имеются две очень близкие друг к другу координации по 3 атома в каждой на расстояниях 3,09 $\text{\AA}$ и 3,46 $\text{\AA}$.

На основании этого и сопоставления кривой вероятности для жидкого висмута с распределением атомов в решетке (рис. 41) был сделан вывод об отсутствии соответствия в размещении атомов в твердом и жидком состояниях.

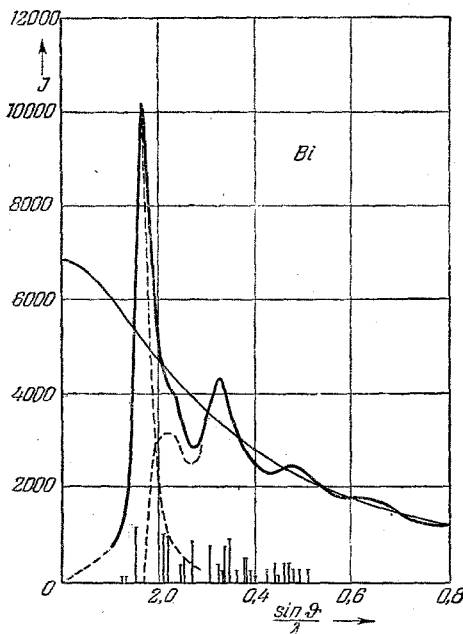


Рис. 40. Кривая интенсивности для жидкого висмута по Хендусу.

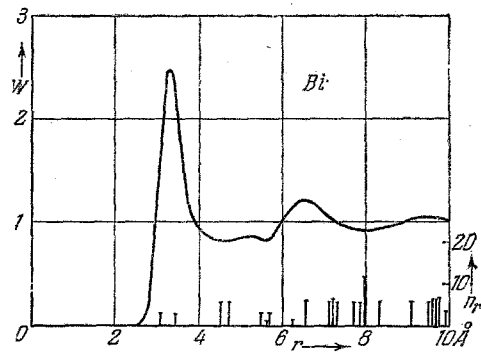


Рис. 41. Кривая W для висмута по Хендусу.

Чемберлен⁵⁷ исследовал жидкий висмут нейтрографически при 310°C и получил результаты, почти совпадающие с найденными в работе³². Найденная Чемберленом кривая рассеяния представлена на рис. 42, а кривая радиального распределения на рис. 43.

В 1952 г. Данилов с сотрудниками³⁰ повторно исследовал жидкий висмут рентгенографически в более тщательных экспериментальных условиях, чем ранее³⁵. При этом много внимания было уделено доказательству реальности побочного максимума, проявляющегося в виде небольшого изгиба на ниспадающей ветви главного. В работе³⁰ была получена такая же кривая интенсивности, как в работе³². Однако при сопоставлении ее с рентгенограммой кристалла был сделан вывод, противоположный выводу в работе³²: атомная упаковка в жидком висмуте является размытым вариантом упаковки, какая характерна для кристалла висмута, но при плавлении происходят

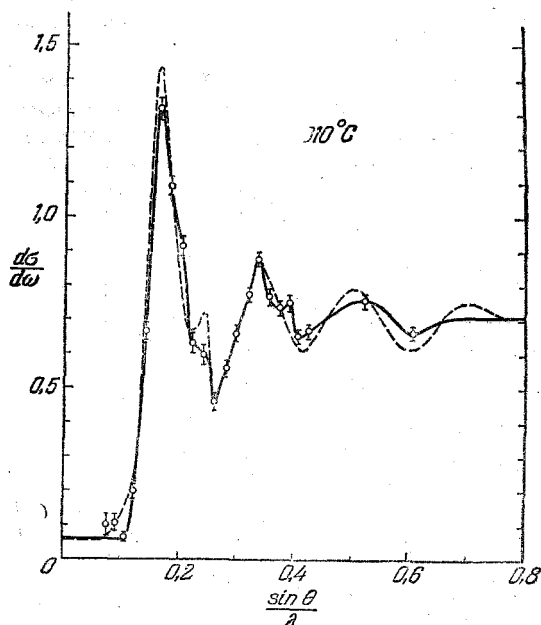


Рис. 42. Кривая рассеяния нейтронов в жидком висмуте по Чемберлену.

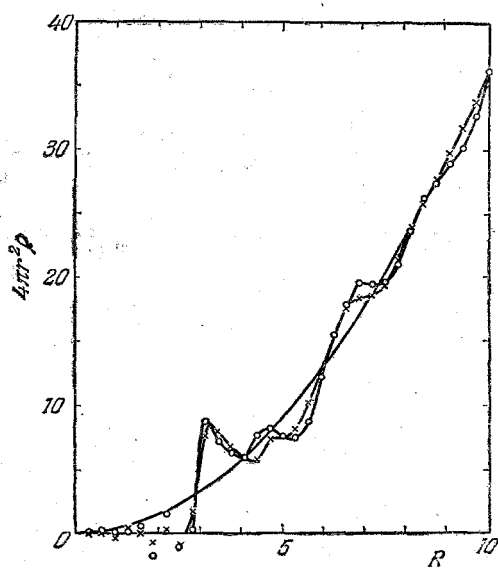


Рис. 43. Кривая радиального распределения атомов висмута по Чемберлену.

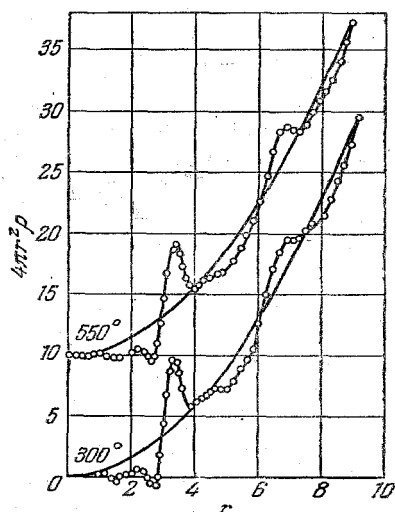


Рис. 44. Кривые радиального распределения атомов жидкого висмута при двух температурах по Шарра и Смитю.

нарушения рыхлой упаковки кристалла, приводящие к увеличению координационного числа от 6 в кристалле до 7—7,5 в жидкости.

Шарра и Смит⁷⁹ выполнили нейтронографическое исследование жидкого висмута, применяя более совершенный способ монохроматизации нейтронного пучка, чем Чемберлен в⁵⁷. В работе⁷⁹ приведены кривые радиального распределения для двух температур: 350° и 550° (рис. 44). По мнению авторов⁷⁹, результаты их работы совпадают с найденными Даниловым и др. в³⁰.

Такаги¹⁰³ исследовал жидкий висмут методом электронной дифракции выше точки плавления (271° С) и в переохлажденном состоянии при пяти температурах: 400°, 271°, 175°, 130°, 110° и построил кривые атомного распределения. Было обнаружено, что в переохлажденном состоянии при 110° размещение тесно связано с размещением в твердом состоянии, а выше точки плавления наблюдается тенденция к плотной упаковке.

О значительном изменении структуры висмута при плавлении говорят также термодинамические данные. Объем висмута при плавлении уменьшается^{77, 94} на 3,5%, энтропия меняется⁹⁵ на 4,78 ккал/г·г-атом, т. е. на величину значительно большую, чем для золота⁹⁵ ($\Delta S = 2,22$), у которого при плавлении размещение атомов существенно не меняется.

Германий. Сопоставляя кривую интенсивности для жидкого германия, полученную Хендусом³² (рис. 45), с распределением интерференционных линий кристалла мы не обнаруживаем никакого соответствия. К такому же выводу приводит сравнение кривой вероятности для жидкого германия с распределением атомов в кристалле по координационным сферам (рис. 46). Координационное число жидкого германия равно 8 при среднем радиусе координа-

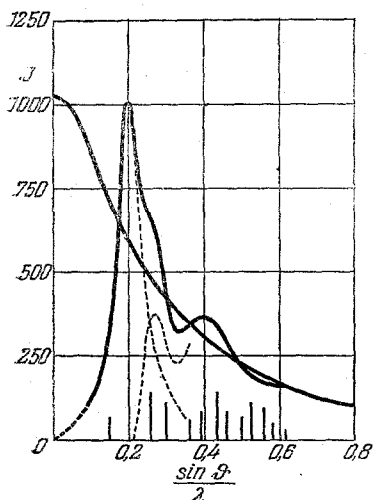


Рис. 45. Кривая интенсивности для жидкого германия по Хендусу.

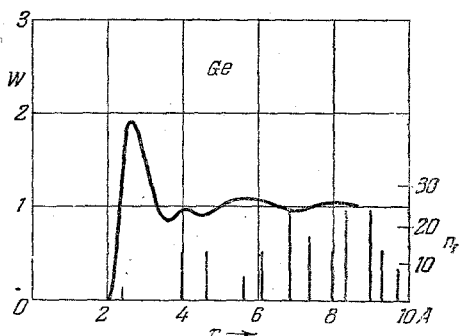


Рис. 46. Кривая W для жидкого германия по Хендусу.

ционной сферы 2,7 Å. В кристалле же каждый атом имеет 4 соседа на расстоянии 2,43 Å. Таким образом, при плавлении германия его структура резко меняется.

Согласно исследованиям Рихтера⁹⁶, в аморфном германии имеется 4 атома на $r = 2,40$ Å и 12 на $r = 3,95$ Å, поэтому аморфная фаза германия более родственна кристаллической, чем жидкой. Кениг⁹⁷ высказал предположение, что аморфный германий представляет собою беспорядочное размещение тетраэдрических атомных групп. Рихтером⁹⁶ была предложена схема размещения тетраэдров, удовлетворяющая представлению о сохранении в аморфной фазе того ближнего порядка, который имеется в кристаллической фазе, и о полном его исчезновении при плавлении.

Сурьма. Известно только одно рентгенографическое исследование жидкой сурьмы, выполненное Хендусом и Мюллером¹⁰⁴ в монохроматических

W-K $_{\alpha}$ лучах. В результате сравнения периодов, найденных из большого числа снимков жидкой сурьмы, с периодами для аморфной^{105, 106} и кристаллической сурьмы был сделан вывод о различном размещении атомов в этих фазах.

Селен. Жидкий селен исследовался только Принсом¹⁰⁷. Впоследствии Хендус¹⁰⁵ показал, что найденные Принсом периоды для жидкого селена близки к периодам для стеклообразного. Но самым интересным результатом этого исследования было то, что, несмотря на малость координационного числа (2), ни это число, ни радиус координационной сферы не меняются при кристаллизации или застекловывании.

Теллур. Теллур¹⁰⁸ исследовался в монохроматических лучах в атмосфере гелия. Кривые интенсивности, полученные с помощью аргонного и криптонового счетчиков, были подвергнуты анализу по методу Фурье. По кривым радиального распределения было найдено в первой координационной сфере жидкого теллура 2 атома на $r = 2,9 \text{ \AA}$. Так как в твердом состоянии расстояние между соседними атомами цепочки равно $2,86 \text{ \AA}$, то был сделан вывод, что цепочки атомов продолжают существовать и после плавления.

Олово. Строение жидкого олова исследовалось многими авторами. Так как при этом были получены не противоречащие друг другу результаты, остановимся подробно только на одной работе³²: Хендус получил снимки с жидкого олова при температурах 280° и 480° . Кривые интенсивности для этих двух температур мало отличаются друг от друга (рис. 47). На главном максимуме обнаружен побочный максимум, как у висмута и таллия. Реальность этого максимума подтверждается рентгенографическими^{30, 34, 35, 74, 83, 98, 99}, а также электронографическими⁷⁵ исследованиями других авторов. Оказывается, что как этот побочный максимум, так и главный совпадают по положению с линиями на рентгенограмме порошка олова (рис. 47). Это дает основание утверждать, что для жидкого олова характерна атомная упаковка, в известной мере отличная от плотной и несколько родственная упаковке кристалла. Но чем выше температура, тем больше размещение атомов в жидком олове приближается к плотному. Это утверждение, высказанное уже в первоначальной работе³⁵ на основании простого изучения кривых интенсивности, подтверждается дальнейшими исследованиями и, в частности, анализом кривых атомного распределения.

Хендусом было найдено для жидкого олова 10 атомов на $r = 3,20 \text{ \AA}$, тогда как в кристалле белого олова 4 атома на расстоянии $3,76 \text{ \AA}$, 2 атома на $r = 3,15 \text{ \AA}$ и 4 на $r = 3,76 \text{ \AA}$, или 10 атомов на среднем расстоянии $3,34 \text{ \AA}$. Аналогичный результат был получен ранее Гамертсфельдером⁹⁸, и впоследствии Даниловым³², а также Цветковым⁹⁹.

Глауберман¹⁰⁰ на основе развитых им далее представлений Принса⁶⁸ о размывании теоретических решеток обнаружил сходство экспериментальной кривой распределения атомов в жидком олове с теоретической кривой для размытой гексагональной плотной упаковки¹⁰¹.

На рис. 48 сопоставлены кривые вероятности, полученные двумя разными авторами. Интересно отметить, что малого максимума при $r = 4,5 \text{ \AA}$ на кривой Данилова нет. Кроме того, мы видим, что на кривой Хендуса имеется 6 малых максимумов, накладываются на 2 широких при $6,2 \text{ \AA}$ и при $9,2 \text{ \AA}$. Финбак⁵⁰ обратил внимание на то, что эти 6 максимумов находятся на равных расстояниях друг от друга, высказал предположение об их ложности и объяснил их появление ошибкой в некотором узком интервале кривой интенсивности, так как эта ошибка вносит в преобразование Фурье периодический член. Зная расстояние между периодическими максимумами, можно вычислить положение того интервала на кривой интенсивности, которым обусловлено их возникновение. В данном случае период был равен $0,95 \text{ \AA}$ и искомый интервал приблизительно равен $s = \frac{2\pi}{0,95} \approx 2\pi \text{ \AA}^{-1}$ или $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,5 \text{ \AA}^{-1}$.

На кривой интенсивности (рис. 47) при $\frac{\sin \Theta}{\lambda} = 0,5 \text{ \AA}^{-1}$ имеется максимум. Так как высота этого максимума достаточно велика, то, как показывает расчет, он вносит в распределение периодический член с максимумами, положения

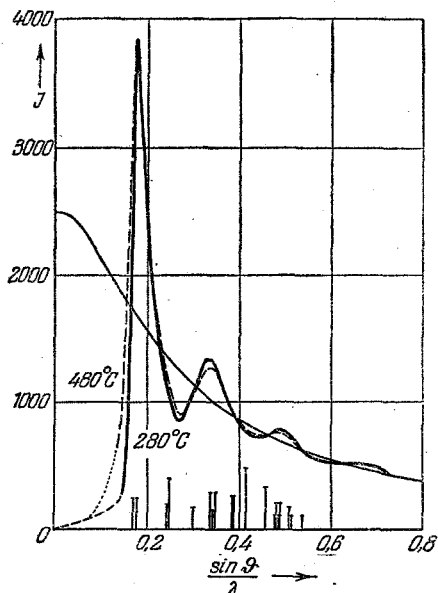


Рис. 47. Кривая интенсивности для жидкого олова по Хендусу.

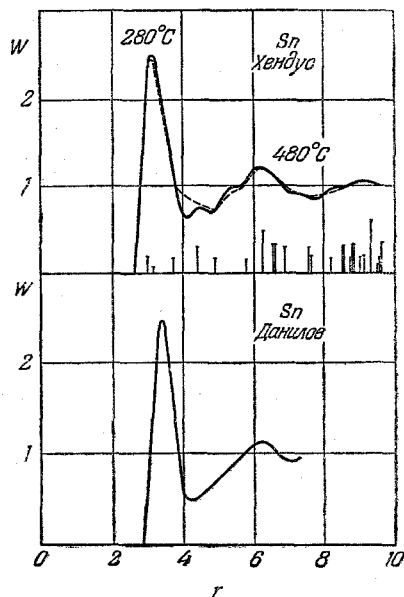


Рис. 48. Кривые W для жидкого олова по Данилову и Хендусу.

которых почти точно совпадают с положениями 6 максимумов на экспериментальной кривой. Отсюда сделан вывод, что причиной появления 6 периодических максимумов на кривой атомного распределения может быть ошибка в определении высоты максимума на кривой интенсивности при $\frac{\sin \Theta}{\lambda} = 0,5 \text{ \AA}^{-1}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании данных рентгенографического и нейтронографического исследований можно утверждать, что упаковка атомов в жидком металле известным образом связана с его упаковкой в твердом состоянии, причем характер этой связи зависит от рода металла.

Координационное число всех металлов после плавления либо увеличивается, либо не изменяется. Вывод об уменьшении координационного числа у свинца, таллия и индия недостаточно надежен, так как этот вывод связан с побочным максимумом на кривой атомного распределения, и есть основание предполагать, что этот максимум есть результат ошибки в определении кривой интенсивности.

Исследование температурной зависимости кривых интенсивности калия, натрия, олова и некоторых других металлов показывает, что в жидких металлах сохраняется тип упаковки до высоких температур, значительно превышающих температуру плавления.

Нужны дальнейшие исследования по изучению причин ошибок, возникающих при нахождении кривых атомного распределения, и разработка методов обнаружения и исключения этих ошибок, иначе заключения об особенностях той или иной структуры жидкости могут вызывать возражения.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. F. Sauerwald, Zeits. Metallkunde **41**, 97, 214 (1950).
2. В. И. Данилов, УФН **14**, 449 (1934).
3. A. Latin, J. Inst. of Metals **66**, 177 (1940).
4. B. R. T. Frost, Progress in Metal Physics, ed. 1954, т. 5, стр. 96—125.
5. N. S. Gingrich, Rev. Mod. Phys. **15**, 90 (1943), русский перевод в «Успехи химии» **15**, 297 (1946).
6. И. В. Радченко, УФН **17**, 319 (1937).
7. В. И. Данилов, Проблемы металловедения и физики металлов, Сб. 4, Металлургиздат, Москва, 1955, стр. 15—33.
8. W. H. Morell a. J. Hildebrand, J. Chem. Phys. **4**, 224 (1936).
9. И. В. Радченко и Ф. К. Шестаковский, Сб. «Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии». Изд. КГУ, Киев, 1954, стр. 45—61.
10. H. Menke, Phys. Zeits. **33**, 593 (1932).
11. B. E. Warren, H. Krutter, O. Morningstar, J. Amer. Ceram. Soc. **19** 202 (1936).
12. B. E. Warren, J. Appl. Phys. **8**, 645 (1937).
13. F. Zernicke u. J. A. Prins, Zeits. f. Phys. **41**, 184 (1927).
14. P. C. Blak, Rev. Mod. Phys. **5**, 180 (1933).
15. W. Van der Grinten, Phys. Zeits. **34**, 609 (1933).
16. A. H. Compton a. S. K. Allison, X-Rays in Theorie and Experiment, изд. 2, русский перевод, ОГИЗ, 1941.
17. R. W. James a. G. W. Brindley, Phil. Mag. **12**, 81 (1931).
18. C. Lanczos a. G. C. Danielson, Phys. Rev. **55**, 242 (1939).
19. G. C. Danielson a. C. Lanczos, J. Frankl. Inst. **233**, 365, 435 (1945).
20. А. С. Лашко, ДАН УССР, № 3, 150 (1953).
21. H. Krebs a. R. Thees, Zeits. Elektrochemie **57**, 741 (1953).
22. М. И. Петрашень и Е. А. Порай-Кошиц, ЖЭТФ **21**, 881 (1951).
23. G. Fournet, Acta Crist. **4**, 293 (1951).
24. А. С. Лашко, Сб. «Вопросы физики металлов и металловедения», Киев, № 5, 1954, стр. 15—20.
25. W. H. Keesom a. J. de Smedt, Proc. Amsterd. Acad. **25**, 118 (1922); **26**, 112 (1923).
26. P. Ehrenfest, Proc. Amsterd. Acad. **17**, 1132 (1915).
27. I. D. Bernal a. R. H. Fowler, J. Chem. Phys. **1**, 515, 1933.
28. P. Debye u. H. Menke, Fortschritte der Technischen Röntgenkunde, Bd. 2, Akad. Verlagsges., Leipzig, 1931.
29. R. N. Boyd, a. H. R. R. Wakeham, J. Chem. Phys. **7**, 958 (1939).
30. А. И. Данилова, В. И. Данилов и Е. З. Спектор, «Проблемы металловедения и физики металлов», Сб. 3, Металлургиздат, Москва, 1952, стр. 336—354.
31. H. Mark, Zeits. f. Physik **54**, 505 (1929).
32. H. Hendus, Zeits. Naturforschung **2a**, 9, 505 (1947).
33. J. A. Campbell a. J. H. Hildebrand, J. Chem. Phys. **11**, 330 (1943).
34. F. Sauerwald u. W. Teske, Zeits. anorg. allg. Chemie **210**, 249 (1933).
35. В. И. Данилов и И. В. Радченко, ЖЭТФ **7**, 1153 (1937); Phys. Zeits. Sowjetunion **12**, 745 (1937); **10**, Heft 2 (1936).
36. В. И. Данилов и В. Е. Неймарк, ЖЭТФ **5**, 724 (1935).
37. J. Thibaud et J. J. Trillat, Zeits. f. Phys. **61**, 816 (1930).
38. J. Fankuchen, Nature **139**, 193 (1937).
39. R. Q. Gregg a. N. S. Gingrich, Rev. Sci. Instr. **11**, 305 (1940), Phys. Rev. **57**, 1055 (1940).
40. А. И. Данилова и В. И. Данилов, Проблемы металловедения и физики металлов, Сб. 2, Металлургиздат, Москва, 1951, стр. 31—47.

41. H. Hendus, Zeits. Naturforschung **3a**, 416 (1948).
42. F. Sauerwald u. E. Osswald, Zeits. anorg., allg. Chem. **257**, 195 (1948).
43. A. Prietzschk, Zeits. f. Phys. **117**, 482 (1941).
44. F. Сеппано, Nuovo Cimento **40**, 395 (1953).
45. И. И. Ямзин, Тр. Инст. кристаллографии, изд. АН СССР, вып. 5, 69 (1949).
46. Chr. Finbak, Acta Chem. Scand. **3**, 1285 (1949).
47. A. Eisenstein a. N. S. Gingrich, Rev. Sci. Instr. **12**, 582 (1941).
48. O. Bastiansen a. Ch. Finbak, Arch. for Math. Naturvidenskab **B 47**, № 12 (1944).
49. В. Н. Филиппович и Е. А. Порай-Кошиц, ДАН СССР, 1955, **105**, 968.
50. Ch. Finbak, Acta Chem. Scand. **3**, 1293 (1949).
51. T. Sugawara, Sci. Rep. Tohoku Univ. **A3**, 39 (1951).
52. T. Sugawara, Sci. Rep. Tohoku Univ. **A4**, 53 (1952).
53. А. С. Лашко, Сб. «Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии», Киев, изд. КГУ, 1954, стр. 39—44.
54. E. Kanda, T. Sugawara, Sci. Rep. Tohoku Univ. **A3**, 34 (1951).
55. W. J. Bragg a. J. West, Phil. Mag. [7] **10**, 823 (1930).
56. J. A. Prins, В книге: Bouman, «Selected Topics in X-Ray Cristallographie», Amsterdam, 1951, стр. 192.
57. O. Chamberlain, Phys. Rev. **77**, 305 (1950).
58. D. Coster et J. A. Prins, Nature **122**, 314 (1928); Journ. de Physique et le Radium **9**, 153 (1928).
59. P. Debierne, Comptes Rendus **173**, 140 (1921).
60. R. W. Wycoff, Amer. J. Sci. **5**, 455 (1923).
61. J. A. Prins, Physica **6**, 315 (1926).
62. C. V. Raman a. C. M. Sogani, Nature **120**, 514 (1927); C. M. Sogani, Ind. Journ. Phys. **2**, 97 (1928).
63. J. A. Prins, Zeits. f. Phys. **56**, 617 (1929).
64. J. A. Prins, Naturwissenschaften **19**, 435 (1931).
65. P. Debye u. H. Menke, Phys. Zeits. **31**, 797 (1930).
66. K. Mendelsohn, Nature **154**, 227 (1944).
67. O. Kratky, Phys. Zeits. **34**, 482 (1933).
68. J. A. Prins a. H. Petersen, Physica **3**, 147 (1936).
69. L. W. McKeehan a. P. P. Gioffi, Phys. Rev. **19**, 744 (1922); H. Terrey a. C. M. Wright, Phil. Mag. **6**, 1055 (1928); M. Wolf, Nature **122**, 314 (1928) M. Wolf, Zeits. f. Phys. **53**, 72 (1929).
70. G. Oster a. P. P. Riley, Acta Cryst. **5**, 1 (1952).
71. G. H. Vineyard, J. Chem. Phys. **22**, 1665 (1954).
72. J. S. Lukesh, W. H. Howeland, L. F. Epstein, M. D. Powers, J. Chem. Phys. **23**, 1923 (1955).
73. О. Я. Самойлов, ДАН СССР **61**, 665 (1948).
74. J. T. Randall a. H. P. Rooksby, Trans. Faraday Soc. **33**, 109 (1937).
75. H. Richter, Phys. Zeits. **44**, 406 (1943).
76. R. Glocker u. H. Hendus, Ann. d. Phys. **43**, 513 (1943).
77. H. Endo, Sci. Rep. Tohoku Univ. **13**, 193 (1924).
78. I. Matuyama, Sci. Rep. Tohoku Univ. **17**, 1 (1928).
79. C. Sharrah a. C. P. Smith, J. Chem. Phys. **21**, 228 (1953).
80. C. Gamertsfelder, J. Chem. Phys. **9**, 450 (1941).
81. C. Gamertsfelder, Phys. Rev. **57**, 1055 (1940).
82. W. H. Keesom, Proc. Amsterd. Akad. Sci. **30**, 341 (1927).
83. J. T. Randall a. H. P. Rooksby, Nature **130**, 473 (1932).
84. L. P. Tarasow a. B. E. Warren, J. Chem. Phys. **4**, 236 (1936).
85. F. H. Trimble a. N. S. Gingrich, Phys. Rev. **53**, 278 (1938).
86. C. N. Wall, Phys. Rev. **54**, 1062 (1938).
87. C. D. Thomas a. N. S. Gingrich, J. Chem. Phys. **6**, 411 (1938).

88. В. И. Данилов, Изв. АН СССР, сер. физич. **5**, 30 (1941).
89. S. Hildebrand, J. Chem. Phys. **7**, 1 (1939).
90. Н. С. Гингрич, Успехи химии **15**, 297 (1946).
91. N. S. Gingrich a. C. N. Wall, Phys. Rev. **55**, 1116 (1939); **56**, 336 (1939).
92. F. M. Jäger, P. Terpsta, H. G. Westenbrink, Zeits. Kristalogr. **66**, 195 (1928).
93. O. Kubaschewski, Trans. Farad. Soc. **45**, 931 (1949).
94. Blok, Zeits. Phys. Chem. **78**, 385 (1912).
95. O. Kubaschewski, P. Brizgis, O. Huchler, R. Jauch, K. Reinartz, Zeits. Elektrochem. **54**, 275 (1950).
96. O. Fürst, R. Glocker, H. Richter, Zeits. Naturforschung **4**, 540 (1949).
97. König, Optik **3**, 201 (1948).
98. C. Gamertsfelder, Phys. Rev. **55**, 1116 (1939).
99. В. П. Цветков, Доповіди та повідомлення Львівського ун-та **2**, 82 (1955).
100. А. Е. Глауберман, ЖЭТФ **22**, 249 (1952).
101. А. Е. Глауберман и В. П. Цветков, ДАН СССР **106**, 623 (1956).
102. О. Я. Самойлов, ДАН СССР **53**, 447 (1952).
103. M. Takagi, J. Phys. Soc. Japan **11**, 396 (1956).
104. H. Hendus, H. Miller, Zeits. Naturforsch. **10a**, 254 (1955).
105. H. Hendus, Zeits. f. Physik, **119**, 265 (1942).
106. Л. И. Татарина и З. Г. Пинскер, ДАН СССР **95**, 265 (1954).
107. K. Lark-Horovitz a. E. P. Miller, Phys. Rev. **51**, 380 (1937).
108. R. Buschert, J. G. Geib, K. Lark-Horovitz, Phys. Rev. **98**, 1157 (1955).
109. R. E. Jennings, Acta crystallographica **5**, 1 (1952).
110. В. И. Данилов, А. И. Данилова, Е. З. Спектор, в книге: В. И. Данилов, «Строение и кристаллизация жидкости», Киев, изд. АН УССР, 1956 г., стр. 225—231.
111. R. E. Smallman and B. R. Frost, Acta metallurgica **4**, 611 (1956).