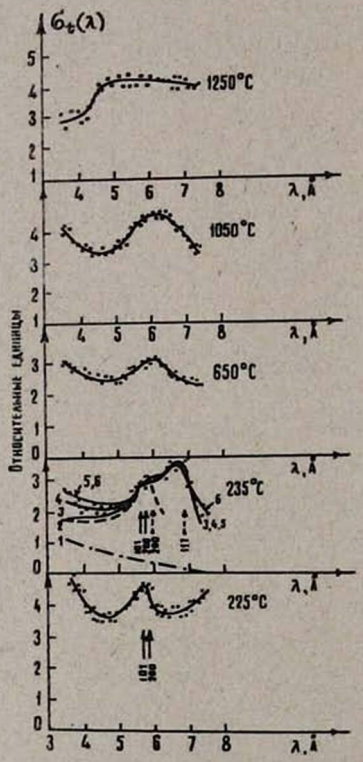
Изв. АН Армянской ССР, 4, 398—401 (1969)

ВНЕШНИЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ОБОЛОЧКИ АТОМА ОЛОВА И СТРУКТУРА ЕГО ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ

Б. И. ХРУЩЕВ, Л. С. ШАРИПОВА

Измерены полные сечения рассеяния медленных нейтронов на олове в интервале $\lambda=3{,}5-7{,}5$ Å при температурах 225, 235, 650, 1050 и 1250°С. Изменение формы $\sigma_t(\lambda)$ в зависимости от температуры свидетельствует в пользу сохранения в жидком олове, в определенной степени, направленных связей вплоть до 1250°С.

На рис. 1 приведены результаты измерения интегральных поперечных сечений $\sigma_t(\lambda)$ взаимодействия медленных нейтронов с жидким оловом. Измерения были проведены на установке, описанной в [1], в интервале длин волн $\lambda = 3{,}5-7{,}5$ Å на кристаллическом олове при



Температурная зависимость полных сечений жидкого олова.

● — экспериментальные точки

1—6 — кривые, рассчитанные по квазикристаллической модели одноатомной жидкости [ ] $c = 2500$ *м/сек*. 1 — диффузное рассеяние. 2 — рассеяние на структуре, аналогичной структуре кристалла. 3 — расссеяние на ГЦК-структуре. 4 — рассеяние на ГЦК + ТОЦ-структурах. 5 — рассеяние на ромбической объемноцентрированной структуре. 6 — рассеяние на ромбической объемноцентрированной структуре. ↓ — рефлексы кристаллической (ТОЦ) структуры. ⋮ — рефлексы ГЦК-структуры.

температуре 225° и на жидком при 235°, 650, 1050 и 1250°С. Неточность в определении $\sigma_t(\lambda)$ показана на рисунке разбросом экспериментальных точек. В области коротких длин волн ошибка $\pm 5\%$ повышается до $\pm 6\%$ с увеличением длины волны налетающих нейтронов.

На кривой $\sigma_t(\lambda)$ при 235°С наблюдаются два пика, положение которых было сравнено с положением максимумов, рассчитанных для различных решеток, в том числе для решетки серого олова (структура алмаза), поскольку на основании рентгеноструктурного анализа было выдвинуто предложение о существовании в жидком олове двух структур вблизи точки плавления, одна из которых сходна со структурой серого олова [2]. Только ГЦК структура дает правильное положение обоих максимумов рис. 1, однако средний объем „*B*", приходящийся на одно ядро в жидкости, для этой структуры слишком велик. Конечно, в жидкости не все атомы расположены в определенном порядке, часть находится в неупорядоченном (диффузном) состоянии и, как показывает сравнение с теоретическими кривыми, рассчитанными по квазикристаллической модели [3], эта часть атомов может составлять заметную долю, до 30%. Но и с учетом этого обстоятельства средний объем на одно ядро по всем предполагаемым структурам все же больше, чем следует из эксперимента [4]. Поэтому из сравнения положения максимумов в кристаллическом и жидком состояниях с положением максимумов, рассчитанных для других кристаллических решеток, и учитывая значение первого координационного числа и радиуса первой координационной сферы [5], а также реальное изменение объема при плавлении [4], более правильно предположить, что в жидком олове вблизи точки плавления имеются две модификации с различными структурами, из которых одна со структурой, соответствующей структуре кристаллического состояния, а другая ближе всего подходит к ромбической гранецентрированной структуре (РГЦ) (несколько искаженная плотноупакованная ГЦК) или ромбической объемноцентрированной (РОЦ).

С другой стороны, при плавлении в опытах по ЯМР [6] и оптичестой отражательной способности [7] не обнаружено изменение электронной структуры. Изменение электропроводности, уменьшение ее в два раза, как у истинных металлов [8], у которых при плавлении не происходит отделения электронов внешних оболочек ионов, также может рассматриваться как свидетельство сохранения электронов ионами. Поскольку предполагается, что валентные *p*-электроны атома олова переходят в электронный газ уже в кристалле, то вышеприведенные результаты могут означать, что при плавлении олова внешние валентные *s*-электроны не отделяются, тем более, что ионизационные потенциалы третьего и четвертого валентных электронов весьма велики: $U_3 = 30{,}7$ *эв*, $U_4 = 46{,}4$ *эв*, но, возможно, переходят на возбужденные состояния, что и ведет, наряду с увеличением „*B*", к перестройке структуры с образованием упаковки, близкой к плотнейшей [9].

При повышении температуры расплава до 650°С, как можно судить по изменению $\sigma_t(\lambda)$ на рисунке, вновь происходит перестройка структуры. По положению максимума на $\sigma_t(\lambda)$ и другим параметрам

(см. табл.) для ближнего порядка в жидком олове подходит структура белого олова и РОЦ (искаженная ОЦК).

T°C		Тип решетки	„a"		„b"		„c"					Элементарный объем „B*"
		Гекс	3,42	002 001	2,19	—	6,9	2,19	—	—	2,19	6	28
		ГЦК	3,42 3	111 200	6			4,22	—	—	4,22	12	54
235	3,4	ТОЦ	3,42 2,6	101 200	5	—	4,62					10	28
	2,95	РГЦ	3,45	110	5	4,8	4,62	3,33	3,4	3,46	3,4	12	27,7
		РОЦ	3,4	001	5,5	3,0	3,4	3,0	3,4	3,56	3,32	12	27,7
		ОЦК	3,42 2,4	110 200	4,8	—	—	4,15	—	—	4,15	8	55
		КУБ ст. алм	3,42 2,11	111 220	6								
		ГЦК	3,1	111	5,35	—	—	4,63	—	—	3,78	12	38
430	3,05	ОЦК	3,1	110	4,38	—	—	3,8	—	—	3,8	8	42
		Ромб ОБЦ	3,02	001	5,3	3,5	3,02	3,02	3,5	3,53	3,35	12	28
		ТОЦ	3,05	101	5,4	—	3,8	2,86	3,8	3,93	3,53	10	28
		ГЦК	3,25	111	5,58	—	—	4,85	—	—	4,85	12	44
1050	3,25	ОЦК	3,25	110	4,58	—	—	3,96	—	—	3,96	8	48
		ТОЦ	3,25	101	5,4	—	4,07					10	29
		РОЦ	3,25	001	4,92	3,5	3,25	3,25	3,42	3,5	3,37	12	28

Из измерений теплоемкости [10] и электропроводности [11] при различных температурах следует, что при перегреве расплава имеет место перестройка пространственной и электронной структуры с отделением s-электронов. Возможно, это отделение не является полным, но во всяком случае форма отклоняется от сферической и ионы укладываются в более рыхлую РОЦ-структуру.

При 1050°С положение „брегговского" среза заметно смещается в сторону больших длин волн (см. рисунок), что может являться следствием дальнейшей перестройки внешних электронных оболочек ионов и характера связи между ними. При этом лучшим образом подходит РОЦ-структура, постепенно приближающаяся к ОЦК (см. табл.). Но и при 1050°С не происходит, по-видимому, полной металлизации валентных электронов (частично сохраняются направленные связи), так как при 1250°С продолжается изменение хода $\sigma_t(\lambda)$ и, следовательно, изменение структуры. При полном переходе валентных электронов в металлическое состояние структура ближнего порядка при 1050°С не должна была бы отличаться от структуры, характерной для металлов (ОЦК). С другой стороны, трудно предположить из-за очень высокого $U_5 = 91$ *эв*, что изменение формы $\sigma(\lambda)$, следовательно и структуры, вызвано перестройкой d-оболочки иона.

Институт ядерной физики АН УзССР

Поступила 21.I.1969

ЛИТЕРАТУРА

1. *Б. И. Хрущев, Л. С. Шарипова*, ПТЭ, № 6, 48 (1967).
2. *K. Furukawo, B. R. Orton J. Hamor, G. S. Williams*, Phil. Mag. 8, № 83, 141, (1963).
3. *Б. И. Хрущев*, Сб. „Исследования по теоретической и ядерной физике". Изд. „ФАН", Ташкент (1969) (в печати).
4. *Б. Р. Т. Фрост*, Успехи физики металлов II, М., (1958), стр. 126, Гос. науч. тех. изд. лит. по черной и цветной металлургии.
5. *Б. И. Хрущев*, Структура жидких металлов, Изд. „ФАН", Ташкент (1969) (в печати).
6. *W. D. Knight, A. G. Berger*, Annals ob Phys. 8, 173 (1958).
7. *J. N. Hodgson*, Phil. Mag., 6, 509 (1961).
8. *A. Roll, H. Motz*, Z. Metallkd. 73, 272 (1957).
9. *В. К. Григорович*, Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов. Изд. „Наука", М. (1966).
10. *В. П. Цветков*. Изв. высших учебных заведений. „Физика", № 1, 145 (1960).
11. *Я. И. Дутчак*, ФММ, 11, в. 2, 290 (1661).

ՕԼՕՎԻ ԱՏՈՄԻ ԱՐՏԱՔԻՆ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ ԹԱՂԱՆԹՆԵՐԸ ԵՎ ՀԵՂՈՒԿ ՎԻՃԱԿԻ ՍՏՐՈՒԿՏՈՒՐԱՆ

Բ. Ի. ԽՐՈՒՇՉԵՎ, Լ. Ս. ՇԱՐԻՊՈՎԱ

Հետազոտված են օլովի վրա դանդաղ նեյտրոնների ցրման լրիվ կտրվածքները $\lambda = 3,5-7,5$ Å *ինտերվալում 225, 235, 650, 1050, 1250°C ջերմաստիճանների դեպքում և արված են որոշ հետևություններ հեղուկ վիճակի ստրուկտուրայի վերաբերյալ։*

THE EXTERNAL SHELLS THE TIN ATOM AND THE STRUCTURE ITS LIGUID STATE

B. I. KHRUSCHEV, L. S. SHARIPOVA

Total cross-sections of slow nuetrons scattering in tin in intervals $\lambda = 3,5-7,5$ Å. at temperatures of 225; 235; 650; 1050 and 1250°C are measured. Changes in the shapes of depending on temperatures indicate a preservation, to a certain degree, of directed bonds up to 1250°C.