

# УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК



## СОВРЕЙШЕЕ РАЗВИТИЕ УЧЕНИЯ О ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ<sup>1)</sup>

*Я. И. Френкель, Ленинград*

Жидкое состояние является промежуточным в отношении своих свойств между твердым и газообразными состояниями. При низкой температуре, близкой к температуре кристаллизации, оно приближается к твердому состоянию, а при высоких температурах, близких к критической, — к газообразному.

В газообразном состоянии молекулы движутся независимо друг от друга; тепловое движение их имеет чисто индивидуальный характер. В противоположность этому в твердых телах молекулы тесно связаны друг с другом и могут двигаться только коллективно. В жидком состоянии мы наблюдаем промежуточную степень коллективизма в характере теплового движения и связанных с этим свойств. Понятие «степени коллективности» в движении частиц должно быть положено в основу как классификации различных состояний, так и процессов, происходящих в каждом из них.

Степень коллективности может быть разной в зависимости от характера рассматриваемого движения. Например, в газообразном теле, где молекулы движутся почти независимо друг от друга, возможно распространение звуковых колебаний, которые представляют собой типичный пример коллективного процесса — процесса, в котором все частицы участвуют сходным образом. Правда, мы знаем, что колебательное движение частиц в газах при распространении звуковых волн представляет собой лишь незначительную часть их движения по сравнению с основной частью, имеющей совершенно дезорганизованный характер.

В твердом состоянии движение частиц имеет сугубо коллективный характер, поскольку ни одна частица не может переместиться, не увлекая за собой других частиц, так что самое тепловое движение в твердых телах следует описывать как суперпозицию волн, в которых участвуют все частицы в равной мере. Беспорядок в тепловом движении частиц твердого тела связан с беспорядком в распределении фаз волн различных направлений и длин.

<sup>1)</sup> Доклад, прочитанный в Ленинграде на Конференции АН СССР по жидкому состоянию 9/VI 1940 г.

В жидких телах мы наблюдаем различные степени коллективности в движении частиц, причем эта коллективность может проявляться в различной степени в различных свойствах и процессах. При температурах, близких к температуре кристаллизации, строение жидкости, т. е. относительное расположение частиц, по крайней мере в случае простых одноатомных жидкостей (например, расплавленных металлов), как известно, приближается к расположению частиц в соответствующих кристаллических телах. Сходство это заключается прежде всего в одинаковости координационного числа, т. е. числа ближайших соседей, имеющих у каждого атома. Повидимому, это координационное число не меняется при плавлении кристалла. Различие заключается в том, что расположение соседних частиц около какой-нибудь частицы жидкого тела является не вполне правильным. Строго говоря, и в кристалле отсутствует идеальная правильность в расположении частиц, поскольку они участвуют в тепловом движении и колеблются около положений равновесия. Однако, в кристалле сами эти положения распределены правильным, а в жидкости неправильным образом. Но неправильность эта не столь велика, чтобы в структуре жидкости нельзя было обнаружить черты сходства со строением твердого тела.

В настоящее время на вопрос о строении жидкости и, в частности, жидких металлов имеются две различные точки зрения. Первую из них можно было бы назвать «квазикристаллической теорией»; она сводится к тому, что относительное расположение частиц в жидкости приближается к имеющемуся в кристалле, причем отступления от правильности систематически увеличиваются по мере удаления от исходного атома. Поэтому на большом расстоянии мы не обнаруживаем никаких следов правильности, характерной для кристалла. Другими словами, в структуре жидкостей совершенно отсутствует «дальний порядок», т. е. порядок на больших расстояниях, который характеризует строение кристаллов. Однако, на малых расстояниях в жидкостях обнаруживается «ближний порядок» того же типа, как и в кристаллических телах. В этом заключается сущность «квазикристаллической» точки зрения.

Другая — «микрористаллическая» точка зрения, которая вначале была выставлена Стюартом, затем отставлена и ныне вновь выдвигается В. И. Даниловым<sup>1</sup>, сводится к тому, что жидкость, подобно микрористаллическому телу, состоит из отдельных кристалликов, но еще гораздо меньших, чем в случае твердых тел, т. е. состоящих только из нескольких сотен или даже десятков атомов.

В своей первоначальной концепции Стюарт предполагал, что эти микрористаллические или, по его терминологии, «сиботаксические» области отделены друг от друга прослойками достаточно большой толщины, так что жидкость представляет собой как бы двухфазовую систему, состоящую из маленьких кристалликов, плавающих в аморфной среде. Такая точка зрения, несомненно, неправильна и не может быть согласована с данными рентгенографического анализа структуры жидкостей.

Другой вариант этой микрористаллической теории, который подерживает В. И. Данилов, заключается в том, что прослойки между

микрористалликами чрезвычайно тонки, так что эти кристаллики непосредственно соприкасаются друг с другом.

Данные рентгенографического анализа не противоречат этой микрористаллической трактовке, ибо интерференция лучей, рассеянных атомами, принадлежащими к различным (соседним) микрористалликам, приводит к расплывчатости максимумов интенсивности на рентгенограмме такого же рода, как и та, которая получается теоретически из квазикристаллической структуры.

Таким образом, данные рентгенографического анализа не могут в настоящее время решить окончательно вопрос в пользу той или другой точки зрения. Для этого требуются дополнительные исследования.

Надо сказать, что различие между этими двумя точками зрения не так велико, как это может показаться на первый взгляд. Все зависит от того, рассматриваем ли мы расположение атомов жидкости в какой-нибудь определенный момент времени или исследуем среднее распределение их за большой промежуток времени. В последнем случае микрористаллическая трактовка дает приблизительно такую же картину, как и квазикристаллическая трактовка. С течением времени существующие микрористаллы распадаются, границы между ними перемещаются и атомы, входившие вначале в состав одного и того же кристаллика, могут вскоре оказаться в разных. Если усреднить расстояние между двумя какими-либо атомами по времени, то мы получим картину, близкую к той, к которой приводит квазикристаллическая теория.

На моментальных снимках обе теории дают разные результаты, на снимках с достаточно большой выдержкой — одинаковые. Фактически рентгенограмма снимается с настолько большой выдержкой, что атомы успевают за время экспозиции многократно перейти из одного микрористаллического агрегата в другой. Таким образом, та микрористаллическая структура, которая, может быть, существует в структуре жидкости в каждый момент времени, не может проявиться заметным образом на рентгенограмме.

Однако, существуют косвенные данные, позволяющие сделать выбор между двумя указанными выше представлениями. Один из аргументов в пользу микрористаллической структуры расплавленных металлов вытекает из рентгенографического анализа структуры металлических сплавов в жидком состоянии. Оказывается, что в случае многих бинарных сплавов рентгенограммы представляют собой суперпозицию рентгенограмм, относящихся к обоим компонентам. Это значит, что обе компоненты не смешиваются по-настоящему («атомно») а образуют эвтектоидную структуру, причем размер зерен чрезвычайно мал, но во всяком случае достаточен для того, чтобы проявилась структура, характерная для каждого из обоих металлов.

Однако, если в смеси двух металлов атомы каждого сорта обособляются в отдельные группы, то весьма вероятным становится и сохранение некоторой обособленности атомных групп в каждом из металлов в отдельности — обособленности, соответствующей отдельным микрористалликам чрезвычайно малых размеров.

Весьма интересен вопрос о линейных размерах микрокристалликов; эти размеры могут служить мерой степени ближнего порядка в строении жидкостей с микрокристаллической точки зрения. Если встать на точку зрения квазикристаллической структуры, то линейные размеры микрокристалликов должны быть заменены расстоянием, на котором еще заметен ближний порядок в расположении атомов. Эта величина имеет фундаментальное значение для понимания разных свойств жидкостей, а также и процесса их кристаллизации. К сожалению, однако, теоретического расчета этой величины мы пока не имеем. Принс и Петерсен<sup>2</sup> пытались вычислить ее, исходя из рассмотрения тепловых флуктуаций в расположении атомов в одномерной модели кристалла (т. е. цепочки квазиупруго связанных частиц с равноотстоящими положениями равновесия). Однако, эта теория Принса никакого отношения к интересующему нас вопросу о беспорядке в жидкости не имеет, хотя она и приводит к правильному выводу о возрастании среднего относительного смещения двух атомов пропорционально квадратному корню из среднего значения расстояния между ними.

Большого внимания заслуживает более ранняя теория Принса и Цернике<sup>3</sup>, в которой жидкость, в отличие от кристалла, характеризуется наличием некоторого свободного объема, который может быть определен средней величиной «зазора» между соседними атомами. При этом в каждый момент времени зазоры между соседними атомами могут быть неодинаковыми. В результате получается размытие в относительных положениях равновесия атомов, квадрат которого (так же, как и в рассмотренной выше теории) растет пропорционально среднему расстоянию между ними, а, следовательно, самое размытие растет пропорционально корню квадратному из этого расстояния.

В случае простейшей линейной модели жидкости, состоящей из ряда твердых шариков, с средним зазором  $\lambda$  между ними ( $\lambda = a - p$ , где  $a$  — среднее расстояние между центрами соседних шариков, а  $d$  — их диаметр), вероятность того, что смещение  $(n+1)$ -го шарика относительно его среднего положения  $\bar{x}_n = na$  (первый шарик считается закрепленным) заключается в пределах между  $x = \bar{x}_n + \xi$  и  $x + dx = \bar{x}_n + \xi + d\xi$ , выражается формулой

$$e^{-\frac{\xi}{\lambda}} \frac{1}{n!} \left(\frac{\xi}{\lambda}\right)^n \frac{d\xi}{\lambda}.$$

Этой формулой выражается также вероятность того, что за  $n$  последовательных свободных пробегов частица газа пройдет путь, заключенный между  $\xi$  и  $\xi + d\xi$ , если среднее значение длины свободного пробега равно  $\lambda$ . Обе формулы могут быть выведены совершенно одинаковым образом. При  $n \rightarrow \infty$  предыдущую формулу можно представить приближенно гауссовой кривой

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{\xi^2}{2n\lambda^2}} \frac{d\xi}{\lambda}.$$

При этом для среднего значения квадрата  $\xi$  получается выражение

$$\overline{\xi^2} = n\lambda^2.$$

Величина  $\sqrt{\overline{\xi^2}} = \lambda \sqrt{n}$  является мерой размытия. Расстояние  $n\lambda$ , для которого это размытие имеет порядок  $a$ , т. е.  $\frac{a^3}{\lambda^2}$ , и может служить мерой степени порядка в указанном выше смысле.

К сожалению, эти результаты не удалось пока обобщить на случай трехмерной модели жидкости, где зазор  $\lambda$  должен быть заменен свободным объемом  $\Delta V$ , приходящимся на одну частицу жидкости или на общую массу ее. Этот свободный объем многими авторами (в особенности Эйрингом и его сотрудниками<sup>4</sup>) представляется в виде отдельных дырок, т. е. мест, не заполненных атомами. Понятие о дырке в кристаллической решетке было впервые введено мною в 1926 г. в связи с исследованием электропроводности ионных кристаллов. Я думаю, однако, что представление о дырках в жидкости, где атомы не располагаются в узлах правильной пространственной решетки, по существу незаконно. Свободный объем, являющийся специфическим для жидкого состояния, осуществляется не в виде отдельных дырок, а непрерывным образом, в виде системы полостей—щелей, трещин, которые пронизывают всю структуру жидкости.

Дробинки, стиснутые под давлением в компактную массу и расположенные в виде кубической гранцентрированной или гексагональной решетки, не имеют никакой подвижности. Если из этой компактной массы вытащить одну дробинку, получится дырка, присутствие которой, однако, еще не обеспечит той текучести, которая характеризует жидкое состояние. Для того чтобы осуществить подобие жидкого состояния, необходимо вытащить достаточно большое количество дробинок из этой компактной массы, нужно в достаточной степени ее разрыхлить. Но когда мы ее разрыхлим, то «дырки» перестанут существовать как определенные локализованные пустоты, а растворятся в виде полостей различных типов—трещин, которые пронизывают всю структуру тела.

Исходя из этих соображений, можно было бы подойти даже к определению температуры плавления, как такой температуры, при которой объем тела достаточен для того, чтобы свободное пространство могло распределяться в нем непрерывным образом; до тех пор, пока свободное пространство еще мало, оно может реализоваться только в форме отдельных дырок.

В конце 1939 г. появилась теоретическая работа Кирквуда<sup>5</sup>, который пытался установить расположение атомов в простых жидкостях, не исходя из каких-либо модельных представлений о квазикристаллической или о микрокристаллической структуре, но непосредственно из общих принципов статистической механики, трактуя при этом атомы как твердые шарики, расположенные в объеме  $V$ , больше, чем тот минимальный объем  $V_0$ , который необходим для их размещения. При этом оказалось, что кривая плотности частиц,

в зависимости от расстояния от центра одной из них, имеет тот же вид (быстро затухающих колебаний), который получается из теории квазикристаллической или микрокристаллической структуры, а также вытекает из анализа рентгенограмм жидкостей. Такое распределение плотности получается впрочем лишь до тех пор, пока свободный объем  $V - V_0$  достаточно велик. Когда этот объем становится меньше некоторой величины, уравнение, определяющее искомое распределение плотности, не имеет решения. Кирквуд интерпретирует этот результат как выражение того обстоятельства, что при достаточно малом свободном объеме может существовать лишь кристаллическое состояние (с отдельными дырками); жидкое состояние становится возможным только при достаточно большой величине свободного объема.

Необходимо отметить, что атомы не могут, строго говоря, трактоваться как несжимаемые твердые шарики. Если бы это было так, то при достаточно малых объемах все тела должны были бы находиться в кристаллическом состоянии при сколь угодно высоких температурах. В действительности, однако, Бриджмэн наблюдал плавление тел с повышением температуры при объемах значительно (на 10%) меньших, нежели те, которые соответствуют обычным условиям (т. е. атмосферному давлению).

Это обстоятельство объясняется тем, что атомы в действительности обладают известной сжимаемостью, которая используется при повышении температуры, когда они, налетая друг на друга с большой скоростью, сплюсчиваются, увеличивая свободный объем жидкости путем собственного сжатия.

Так обстоит в настоящее время вопрос о структуре простейших атомных жидкостей.

Что же касается более сложных жидкостей, состоящих из молекул, а не отдельных атомов, то в этом направлении до сих пор почти еще ничего не сделано, если не считать некоторых опытов с моделями молекул продолговатой формы<sup>6</sup>. Мы можем только сказать, что в случае жидкостей, состоящих из молекул не шарообразной формы, должен существовать известный ближний порядок не только в расположении центров тяжести молекул, но также и в их ориентации. В случае воды такая точка зрения была подробно развита Фаулером и Берналом, которые показали, что можно объяснить свойства воды в жидком состоянии, если представить себе, что в этом состоянии ее молекулы имеют тетраэдрическое расположение, соответствующее структуре кварца, причем они ориентированы таким образом, чтобы отрицательный полюс одной молекулы примыкал к положительному полюсу соседней молекулы. Работа Бернала и Фаулера является, пожалуй, единственной работой, сделанной в этом направлении за все истекшие годы. К вопросу о структуре более сложных жидкостей мне придется вернуться ниже; здесь мы должны заметить себе лишь тот факт, что в этом случае необходимо отличать не только ближний порядок в расположении центров тяжести молекул, но также и порядок в их ориентации.

Я неоднократно сопоставлял жидкое состояние с твердым, однако представляет интерес не только такое сопоставление, но также

выяснение причин и механизма перехода из одного состояния в другое, т. е. механизм процессов плавления и кристаллизации.

По этому вопросу за последнее время появилось много различных работ, которые можно разделить на две группы. Работы первой группы исходят из рассмотрения кристаллического состояния и не принимают во внимание искажения в правильной структуре кристалла при повышении температуры, а учитывают только изменение объема, которым это повышение температуры сопровождается в случае постоянного давления, или же рассматривают изменение давления при увеличении объема в случае постоянной температуры. В 1934 г. Герцфельд и Гепперт-Майер<sup>7</sup> показали, что при постоянной температуре и при увеличении объема кристалла давление, оказываемое им, меняется таким образом, что оно проходит через минимум. Этот минимум объясняется тем, что давление кристалла складывается из двух частей: во-первых, из упругого напряжения (эквивалентного отрицательному давлению, если кристалл подвергнут всестороннему растяжению) и из теплового давления, обусловленного тепловым движением. Последнее может быть представлено формулой:

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

где  $\nu$  — средняя частота атомных колебаний, уменьшающаяся с увеличением объема кристалла. В соответствии с этим тепловое давление оказывается существенно положительной величиной и притом быстро возрастающей с увеличением объема (при постоянной температуре), так как убывание  $\nu$  происходит при этом все быстрее и быстрее. Наложение упругого давления на тепловое приводит к тому, что кривая результирующего давления проходит через минимум и начинает дальше возрастать при увеличении объема. Ввиду неустойчивости такого рода состояний Герцфельд и Гепперт-Майер предложили считать, что минимум давления отвечает разрушению кристаллической решетки, так что соответствующий объем характеризует точку плавления при данной температуре. При этом объем трактуется как независимая переменная, а температура как постоянный параметр. Сделав соответствующий пересчет, можно, наоборот, вычислить температуру плавления при заданном объеме или заданном давлении. Определяемая таким путем точка плавления не может считаться правильной, так как она несовместима с условием равенства термодинамических потенциалов обеих фаз. Последнее явствует из того обстоятельства, что теория Герцфельда — Гепперт-Майер исходит из рассмотрения одной лишь кристаллической фазы, а не из условий ее равновесия с жидкой. Таким образом, эта теория указывает лишь на неизбежность процесса плавления, но не может определить момент его наступления. Теория Герцфельда и Гепперт-Майер была развита мною далее в 1935 г.<sup>8</sup>, причем я отметил, что увеличение давления, которое получается по теории после прохождения его через минимум, не может продолжаться неограниченно. Давление должно дойти до некоторого максимума и затем начать снова убывать. Таким образом, изотермы кристалла должны иметь такой же вид, как изотермы

«газо-жидкого» тела в теории Ван-дер-Ваальса. При этом ясно, что промежуточные состояния, которые характеризуются возрастанием давления с увеличением объема при постоянной температуре, являются неустойчивыми, так же как в случае ван-дер-ваальсовой теории, при переходе из жидкого состояния в газообразное. В действительности этот переход осуществляется по некоторой горизонтальной прямой, которая соответствует комбинации двух разных состояний (жидкого и газообразного, или твердого и жидкого) в переменной пропорции.

С этой точки зрения должна существовать некоторая «критическая температура плавления», ниже которой изотерма утрачивает волнистый характер и становится монотонной. В самом деле, волнистость изотермы, т. е. появление на ней максимума давления, связана с повышением теплового давления при увеличении объема. А так как тепловое давление пропорционально абсолютной температуре, то при достаточно низких температурах оно становится незначительным и обусловленный им «горб» исчезает.

В последнее время появилась теория Борна<sup>9</sup>, посвященная тому же вопросу плавления кристаллов. Так же, как и Герцфельд, Борн предполагает, что кристаллическая решетка сохраняет свою правильность при повышении температуры и увеличении объема до любого предела. При этом Борн исследует, как меняются модули решетки, в частности, модуль сдвига, с повышением температуры при заданном внешнем давлении.

Учитывая изменение средней частоты колебаний частиц кристалла при изменении его объема, Борн показывает, что при повышении температуры (и постоянном давлении) модуль сдвига кристалла уменьшается и при известной температуре обращается в нуль. Эта температура и определяется им как температура плавления. Можно ли, однако, рассматривать жидкое состояние как такое состояние, для которого модуль сдвига равен нулю? Это — вопрос спорный; во всяком случае, по отношению к колебаниям высокой частоты жидкости обладают модулем упругости, отличным от нуля. Особенно отчетливо это обнаруживается в случае очень вязких жидкостей, например, расплавленных стекол, где время релаксации велико. Необходимо, однако, различать статический модуль сдвига, который убывает с повышением температуры, стремясь к нулю, и динамический, который может оставаться отличным от нуля и у жидких тел. По Борну точка плавления соответствует обращению статического модуля в нуль. Эта трактовка имеет тот же недостаток, что и трактовка Герцфельда и Гепперт-Майер; она учитывает только лишь исходное состояние, между тем как температура плавления соответствует равновесию между обоими состояниями и определяется равенством их термодинамических потенциалов. Без оглядки на жидкое состояние, очевидно, невозможно фиксировать температуру плавления. Однако, в теории Борна показывается неизбежность процесса плавления как результата прогрессирующего размягчения решетки.

Теория Герцфельда, моя и Борна образуют первую группу теорий, которые подходят к вопросу о плавлении, исходя из размягчения правильной кристаллической решетки при увеличении ее объема или



при повышении температуры и постоянном давлении. Размягчение это выражается в уменьшении средней частоты колебаний решетки. Другая группа теорий подходит к тому же вопросу с совершенно иной точки зрения, рассматривая не размягчение кристаллической решетки, в предположении, что она сохраняет свою правильность, а уменьшение правильности кристаллической решетки, которое происходит при повышении температуры и увеличении объема, сопровождающем это повышение в случае постоянного давления.

Эти теории, все без исключения, пользуются представлением о «дырках», но только в разном смысле. Например, теория Леннард-Джонса<sup>10</sup> сводится к следующей простой мысли: кристалл можно рассматривать, если угодно, как бинарный сплав атомов (в узлах) и дырок в междоузлиях, куда могут переходить атомы, соскочившие со своих мест в узлах решетки (что эквивалентно переходу дырок из междоузлий в узлы). Так, например, алюминий, который кристаллизуется в кубической гранцентрированной решетке, можно трактовать как аналог кристалла каменной соли, причем роль ионов натрия играют атомы алюминия, а роль ионов хлора — «дырки». При абсолютном нуле температуры атомы расположены в полном порядке, чередуясь с дырками во всем объеме кристалла.

Обозначим атомы металла через  $A$ , а дырки через  $O$ . В состоянии идеальной правильности мы имеем правильное чередование  $A$  и  $O$ . При повышении температуры порядок в этом чередовании должен все чаще и чаще нарушаться. Этим нарушениям способствует также увеличение объема при заданной (отличной от нуля) температуре.

Известно, что бинарные сплавы типа  $AB$  при повышении температуры из упорядоченного состояния переходят в беспорядочное. Когда ближний порядок в чередовании атомов  $A$  и  $B$  становится недостаточно полным, дальний порядок рушится. Дальний порядок, который определяется отношением числа атомов, находящихся на своих местах, к общему числу атомов, с повышением температуры убывает, сначала медленно, а затем все быстрее и быстрее, обращаясь в нуль при некоторой критической температуре, подобно тому, как спонтанное намагничивание ферромагнитных тел исчезает при температуре Кюри.

Это представление, которое впервые было разработано Брэггом, Вильямсом и другими, было применено Леннард-Джонсом к одноатомной металлической решетке, трактуемой как твердый раствор атомов и дырок<sup>1)</sup>.

Плавление с точки зрения Леннард-Джонса представляет собой ликвидацию дальнего порядка в этом чередовании атомов и дырок. Следовательно, температура плавления может быть трактована как своего рода температура Кюри. В действительности мы не имеем здесь полного сходства: как известно, плавление характеризуется наличием скрытой теплоты перехода, в то время как точка Кюри — лишь аномалией теплоемкости, которая вблизи нее изображается кривой, напоми-

1) Совершенно независимо от Леннард-Джонса это представление было высказано одним из моих студентов, ныне аспирантом, Стильбансом.

нающей греческую букву «лямбда» ( $\Lambda$ ), т. е. характеризуется наличием более или менее острого максимума. Площадь, ограниченная этой  $\Lambda$ -образной частью кривой теплоемкости, играет роль скрытой теплоты перехода; последний, следовательно, происходит не при вполне определенной температуре, как в случае обычного плавления, а в некотором интервале температуры.

Ясно, что модель Леннард-Джонса является чрезвычайно грубой; достойно, однако, удивления то, что эта грубая модель приводит к неплохим результатам в смысле согласия с опытными данными.

Другая теория, которая была недавно опубликована Бреслером<sup>11</sup>, исходит из представления о разрыхлении кристаллической решетки путем образования в ней дырок, причем имеются в виду не фиктивные дырки, образующие междоузлия, а реальные дырки, возникающие в узлах кристаллической решетки и обуславливаемые тем, что некоторые атомы покидают свои места в узлах, оставляя последние вакантными. Ранее предполагалось, что образование дырок в кристалле возможно только при переходе соответствующих атомов в междоузлия. Несколько лет тому назад Шоттки<sup>12</sup> показал, что такие дырки могут возникать и без перехода атомов в междоузлия, путем, который можно было бы назвать заглатыванием пустоты кристаллом. Вместо диссоциированных атомов мы получаем при этом лишние атомы на поверхности кристалла.

Бреслер исходит из рассмотрения таких дырок и показывает, что когда процент их становится достаточно большим, например, если в окружении каждого атома, вместо двенадцати, находится в среднем только десять или девять соседей, — решетка становится неустойчивой. Энергия, требуемая для образования дырок, уменьшается при увеличении их числа. Если это уменьшение происходит по линейному закону, то можно показать, что количество дырок растет сначала очень медленно, а затем, по мере повышения температуры, все быстрее и быстрее.

Качественно эта теория дает такие же результаты, как и теория Леннард-Джонса. Принципиальный недостаток ее заключается в неправильном применении представления о дырках к жидкости.

Ясно, однако, что сущность процесса плавления описывается этой точкой зрения также более или менее правильно.

Как должна выглядеть настоящая теория плавления? Она должна, очевидно, учитывать оба элемента — и размягчение кристаллической решетки при повышении температуры или увеличении объема, с одной стороны, и уменьшение порядка в решетке, в связи с образованием в ней дырок или в связи с частичным переходом атомов в междоузлия, — с другой.

Хотя предпосылки такой теории в настоящее время ясны, однако в количественной форме она до сих пор никем еще разработана не была.

Изложенные соображения относятся к простым одноатомным веществам, в основном к металлам. Как обстоит дело в случае вещества со сложными молекулами? В сложных веществах в кристаллическом состоянии мы имеем дело не только с правильным расположением молекул, но и с правильной их ориентацией. Обыкновенно оба вида

правильности или «дальнего порядка» — в расположении центров тяжести и в ориентации молекул — исчезают одновременно при плавлении. Но в этом правиле имеются довольно многочисленные и притом весьма интересные исключения двоякого рода. Именно, наблюдаются случаи, когда дальний порядок в ориентации молекул исчезает, в то время как дальний порядок в расположении центров тяжести еще сохраняется (или наоборот). Это явление обнаруживается обычно в аномалии теплоемкости типа точки Кюри или «лямбда-точки». Оно наблюдается, например, у галоидных соединений водорода. Паулинг<sup>13</sup> в 1930 г. и Симон (в неопубликованной работе) полагали, что эта аномалия теплоемкости соответствует переходу галоидоводородных молекул (например, HCl) от вращательных качаний к свободному вращению. Если бы это было верно, то теплоемкость тела выше точки Кюри была бы меньше, чем теплоемкость ниже нее, когда вращательное движение молекул связано не только с кинетической, но и с потенциальной энергией, соответствующей вращательным качаниям. При переходе от вращательных качаний к свободному вращению теплоемкость должна была бы понижаться (примерно на 2 кал/моль). В действительности же она при этом переходе несколько увеличивается.

Это обстоятельство побудило меня в 1936 г. высказать мысль<sup>14</sup>, что при переходе через лямбда-точку (или точку Кюри) вращательное движение молекул сохраняет характер вращательных качаний и лишь утрачивается дальний порядок в распределении равновесных ориентаций, около которых эти вращательные качания происходят.

Таким образом, мы имеем здесь дело с процессом, аналогичным обычному плавлению; этот процесс я предложил назвать «ориентационным плавлением». Несмотря на исчезновение дальнего порядка в равновесных ориентациях молекул, дальний порядок в расположении их центров тяжести при этом сохраняется, т. е. обычное плавление не происходит.

В случае дипольного вещества температура ориентационного плавления может быть легко вычислена. Для этого надо принять во внимание, что каждый диполь ориентируется электрическим полем  $E$ , создаваемым окружающими диполями. Среднее значение косинуса угла  $\theta$ , на который диполь отклоняется от равновесного направления, может быть вычислено при помощи обычной ланжевенской или дебаевской теории, т. е. по формуле

$$\overline{\cos \theta} = L \left( \frac{pE}{kT} \right),$$

где  $p$  — момент диполя, а  $L(x) = \text{cth } x - \frac{1}{x}$  — функция Ланжевена.

С другой стороны, ясно, что ориентирующее поле  $E$  должно быть пропорционально  $\overline{\cos \theta}$  (так как оно определяется лишь продольными составляющими электрических моментов соответствующих диполей). Если в предыдущей формуле положить  $E = E_0 \overline{\cos \theta}$ , то для среднего значения  $\overline{\cos \theta}$  в зависимости от температуры  $T$  получается кривая, совпадающая с той, которая характеризует изменение спонтанного

намагничивания ферромагнитных тел. При температуре  $T_c = \frac{pE_0}{3k}$ , соответствующей ферромагнитной точке Кюри, среднее значение  $\cos \theta$  обращается в нуль. Это, однако, совсем не значит (вопреки мнению Паулинга), что диполи начинают свободно вращаться. Это означает лишь, что исчезает правильное распределение ориентаций, около которых они совершают свои вращательные колебания. Другими словами, исчезает дальний порядок в распределении этих равновесных ориентаций и остается лишь ближний порядок. Последний может при этом сохраняться и дальше, при переходе через температуру обычного плавления, когда исчезает дальний порядок в расположении центров тяжести молекул.

Недавно В. Н. Цветков применил аналогичные соображения к вопросу о строении жидких кристаллов<sup>15</sup>. Необходимо отметить, что с излагаемой точки зрения жидкий кристалл или анизотропную жидкость следует рассматривать как вещество, у которого вследствие сильно вытянутой формы молекул, обусловливающей стремление к параллельному расположению их осей, температура ориентационного плавления выше, чем температура обычного плавления. Поэтому в таком веществе дальний порядок в распределении ориентаций молекул сохраняется даже после исчезновения дальнего порядка в расположении их центров тяжести.

Переход из жидкого кристаллического состояния в обычную аморфную фазу можно при этом трактовать как ориентационное плавление в рассмотренном выше смысле.

В случае недипольных молекул анизотропной жидкости степень дальнего порядка может быть охарактеризована средним значением шаровой функции второго порядка

$$P_2(\cos \theta) = \frac{1}{2} \left[ \cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right],$$

где  $\theta$  — угол, образуемый осью молекулы с равновесным направлением (т. е. средним направлением молекулярных осей в соответствующей точке).

Исходя из гипотезы Орнштейна о том, что отклонению  $\theta$  соответствует потенциальная энергия, пропорциональная  $\theta^2$ , В. Н. Цветков получил зависимость  $\overline{P_2(\cos \theta)}$  от температуры, хорошо согласующуюся с экспериментальными данными.

Все сказанное относится только к статистике и термодинамике плавления и других фазовых превращений. Однако, большой интерес имеет также вопрос о кинетике этих превращений, т. е. о скорости, с которой они протекают во времени. Развивая идеи Фольмера<sup>16</sup>, я подошел к этому вопросу с помощью статистического (или термодинамического) метода, основывающегося на представлении о «гетерофазных флюктуациях» и «предпереходных состояниях»<sup>17</sup>. Сходные представления высказывались в более специальной форме, применительно к явлениям конденсации пара или кристаллизации жидкостей, и ранее, например, Каишевым<sup>18</sup>.

Сущность этих представлений заключается в следующем: зародыши жидкой фазы появляются в кристалле еще до достижения термодинамической температуры плавления в форме маленьких капелек. Они могут быть ограничены кристаллическими гранями, т. е. представлять собой не капельки, а как бы «отрицательные кристаллы». По мере приближения к температуре плавления количество этих жидких зародышей в кристалле и средние их размеры возрастают. Образование жидких капелек в кристаллическом теле ниже температуры плавления представляет событие мало вероятное, но, как известно, при наличии теплового равновесия осуществляются (наряду с наиболее вероятными состояниями) также и менее вероятные состояния, но лишь значительно реже. Рассматриваемое явление становится существенным в пределах  $5-10^\circ$  вблизи температуры плавления, проявляясь в катастрофическом увеличении теплоемкости тела и его коэффициента расширения, который, по измерениям Стрелкова<sup>19</sup>, увеличивается в 20 и более раз по сравнению со своим нормальным значением. Это увеличение связано с «предплавлением» тела.

Аналогичный процесс происходит при кристаллизации жидкости. Еще до достижения условной температуры кристаллизации в жидкости возникают зародыши кристаллической фазы, количество которых убывает (в геометрической прогрессии) с увеличением их размеров.

Не следует смешивать это представление с представлением о микрокристаллической структуре жидкости. Здесь речь идет об образовании не микрокристалликов, состоящих из нескольких десятков или сотен атомов и практически непосредственно соприкасающихся друг с другом, а о микрокристаллических вкраплениях в аморфную жидкую среду. Эти кристаллические зародыши, которые существуют в жидкости еще до достижения температуры кристаллизации, при переходе через эту температуру начинают систематически расти. При этом им необходимо пройти через некоторые «критические размеры», выше которых рост их становится неудержимым и термодинамически неизбежным. До этого «критического возраста», вследствие увеличения поверхности кристалликов с увеличением их линейных размеров и связанного с этим увеличением поверхностной энергии, рост зародышей является затрудненным.

Как показал еще Фольмер<sup>16</sup> в 1927 г., критические размеры зародыша зависят от температуры. При термодинамической температуре кристаллизации эти критические размеры равны бесконечности; поэтому скорость кристаллизации при указанной температуре равна нулю. При понижении температуры критические размеры зародышей уменьшаются и скорость их образования и роста возрастает. Возрастание это при дальнейшем понижении температуры ограничивается следующим обстоятельством. Для того чтобы частицы жидкости могли присоединиться к зародышу кристалла, они должны сначала отделиться друг от друга; для этого требуется некоторая энергия активации  $U$ , которая характеризует вязкость жидкости (по формуле  $\eta = \text{const } e^{\frac{U}{kT}}$ ). Это обстоятельство затормаживает кристаллизацию,

замедляя ее в отношении  $e^{-\frac{U}{kT}}$ . В результате, скорость зародышеобразования и кристаллизации при увеличении степени переохлаждения сначала возрастает (благодаря уменьшению критических размеров зародышей), а затем при некоторой оптимальной температуре, которая может лежать значительно ниже температуры кристаллизации (на несколько десятков и даже сотен градусов), проходит через максимум и начинает убывать; чем ниже оптимальная температура лежит по отношению к точке кристаллизации, тем меньше максимальная скорость последней.

Чем больше энергия активации, тем больше вязкость, тем больше оптимальная степень переохлаждения жидкости и тем меньше максимальная скорость ее кристаллизации. Этим объясняется, в частности, существование «стеклообразных» тел, которые представляют собой переохлажденные жидкости, не успевшие закристаллизоваться. Оптимальная скорость кристаллизации их так мала, что в лучшем случае требуются месяцы и годы, чтобы кристаллизация завершилась; если же температуру опустить ниже оптимальной, то кристаллизации практически вовсе не происходит.

В связи с этим мне хотелось бы вкратце остановиться на некоторых любопытных явлениях, которые давно известны, но лишь теперь приобретают ясный смысл. Известно, например, что степень переохлаждения, которую может выдержать жидкость, не кристаллизуясь, зависит от предварительной термической обработки ее. Если основательно прогреть жидкость выше температуры плавления, то она оказывается способной к очень сильному переохлаждению. Напротив, жидкость, полученная путем расплавления кристалла и выдержанная (не слишком долго) вблизи температуры плавления, переохлаждается очень слабо.

Далее известно, что при расплавлении кристалла и последующей кристаллизации жидкости часто получается кристалл первоначальной ориентации (явление «памяти»).

Зависимость максимальной степени переохлаждения жидкости от первоначального прогрева ее объясняется тем, что кристаллические зародыши относительно больших размеров сохраняются в жидкости некоторое время после расплавления; при не слишком высокой температуре это время может быть весьма значительным. Если, следовательно, нагревание жидкости недостаточно интенсивно или продолжительно, кристаллики не успевают растаять и при вторичном охлаждении жидкости служат центрами кристаллизации, увеличивая скорость последней и устраняя возможность сильного переохлаждения. Если же жидкость длительно выдерживается при достаточно высокой температуре, то содержащиеся в ней первоначально кристаллики успевают совершенно разрушиться или растаять до ничтожно малых размеров, соответствующих равновесию при этой температуре.

С этой точки зрения нетрудно объяснить и указанное выше явление «памяти» (наблюдающееся кстати лишь при незначительном прогревании расплава).

Скорость перехода из жидкого состояния в твердое существенным образом зависит от поверхностного натяжения на гра-

нице между твердой и жидкой фазами. Эта величина остается, однако, пока неопределенной не только теоретически, но и экспериментально.

Вопрос о поверхностном натяжении жидкости на границе ее с паром или воздухом представляет самостоятельный интерес. По этому вопросу до последнего времени не было, как мне кажется, правильной теории. Имелись лишь эмпирические формулы, вроде формулы Этвеша, которая гласит, что поверхностное натяжение  $\sigma$  представляет собой линейную функцию температуры, обращающуюся в нуль при критической температуре  $T_0$ :

$$\sigma = \gamma (T_0 - T).$$

Здесь  $\gamma$  обозначает коэффициент, пропорциональный степени  $2/3$  от молекулярного объема. В последнее время мне удалось получить весьма простой вывод этой формулы, который в двух словах можно изложить следующим образом<sup>20</sup>.

Поверхностное натяжение жидкости представляет собой не что иное, как свободную энергию на единицу поверхности. Свободная энергия выражается разностью полной, или — практически — потенциальной, энергии на единицу поверхности  $u$  и произведения температуры  $T$  на энтропию  $s$ , также отнесенную к единице поверхности.

Для того чтобы вычислить величину  $s$ , необходимо установить характер теплового движения, связанного с поверхностью жидкости.

Как было впервые показано Мандельштамом в его теории диффузного отражения света от поверхности жидкостей<sup>21</sup>, тепловое движение последней может быть описано как результат суперпозиции капиллярных волн различных длин, бороздящих поверхность по всем направлениям, совершенно подобно тому, как это делается в дебаевской теории теплоемкости твердых тел, где роль капиллярных волн играют волны акустические. С этой точки зрения для энтропии  $s$  получается следующее выражение (аналогичное тому, которое дается теорией Дебая для объемной энтропии твердого тела):

$$s = nk \lg \frac{kT}{h\nu},$$

где  $n$  — число молекул, приходящихся на единицу поверхности,  $h$  — постоянная Планка,  $\nu$  — средняя частота капиллярных волн. При этом предполагается, что  $h\nu \ll kT$  (при обычных температурах это условие всегда имеет место). Отсюда для зависимости поверхностного натяжения жидкости  $\sigma$  от температуры получается следующая формула:

$$\sigma = u - nkT \lg \frac{kT}{h\nu}.$$

Эта формула очень близка к формуле Этвеша. Коэффициент  $\gamma$  оказывается равным  $nk \lg \frac{kT}{h\nu}$ ; его зависимость от температуры выражена настолько слабо, что его можно считать практически постоянным. Численное его значение хорошо согласуется с экспериментальными данными.

В заключение мне хочется вкратце остановиться на вопросе о вязкости жидкостей, которая, как было показано выше, имеет существенное значение для явлений их кристаллизации. Я не собираюсь при этом излагать ту теорию, которая была мною опубликована много лет тому назад<sup>22</sup> и которая, я думаю, известна большинству присутствующих. Мне хочется указать только некоторые новые точки зрения и новые факты, которые сейчас намечаются в этой области.

Между вязким течением жидкости и пластической деформацией кристаллов существует весьма существенная разница, заключающаяся в следующем. В случае жидкости движение атомов происходит более или менее индивидуальным образом, причем на индивидуальное тепловое движение отдельных частиц накладывается «дрейфование», обусловленное внешними силами. С другой стороны, в случае пластической деформации кристаллов мы имеем дело с организованным коллективным перемещением целых атомных слоев. Между этими двумя крайностями существует, повидимому, ряд промежуточных градаций, которые характеризуются различной степенью коллективности в движении частиц жидкости. В частности, А. П. Александров показал недавно<sup>1)</sup>, что в случае сложных жидкостей коэффициент вязкости резко падает с увеличением приложенной силы (или скорости течения). Это обстоятельство следует интерпретировать как указание на то, что при увеличении силы смещение частиц жидкости приобретает все более и более организованный характер, становится все менее индивидуальным, все более коллективным. Лишь в случае очень малых сил это движение сохраняет тот индивидуальный характер, непосредственно связанный с диффузией, который предполагается в моей старой теории.

Любопытно, что в случае гомологичных веществ, например, парафинового ряда, коэффициент вязкости экспоненциально возрастает с увеличением числа звеньев в молекулярной цепочке. Этот результат был мною теоретически предсказан года полтора тому назад, исходя из того, что энергия активации для перемещения полимерных молекул должна быть пропорциональна числу звеньев, из которых они состоят.

В случае жидкостей со сложными молекулами вопрос о вязкости осложняется тем обстоятельством, что помимо поступательного движения молекул оказывается необходимым рассматривать их вращательное движение, причем оба вида движения являются тесно связанными друг с другом.

В классической теории упругости и гидродинамике Навье-Стокса молекулы трактуются как материальные точки, так что понятия ориентации и вращательного движения оказываются неприменимыми к ним. С этим обстоятельством связан один из основных выводов теории о симметрии тензора упругих и вязких напряжений

$$T_{xy} = T_{yx} \text{ и т. д.}$$

В самом деле, разность  $T_{xy} - T_{yx}$ , умноженная на элемент объема тела  $dV$ , равна, как известно, моменту вращательных сил, которые на

<sup>1)</sup> Не опубликовано.



него действуют. Если частицы, его составляющие, являются материальными точками, могущими иметь только поступательное движение, то уравнение вращения около оси  $Z$  должно иметь вид:

$$J \frac{d\omega}{dt} = (T_{xy} - T_{yx}) dV,$$

где  $\omega$  — угловая скорость, а  $J$  — момент инерции. Последний пропорционален массе и квадрату линейных размеров; так как, далее, масса пропорциональна  $dV$ , то момент инерции пропорционален  $(dV)^{\frac{5}{3}}$ . Таким образом, при  $dV \rightarrow 0$ ,  $\frac{d\omega_z}{dt} \rightarrow \infty$ , если  $T_{xy} - T_{yx} \neq 0$ , что, очевидно, невозможно.

Отсюда следует, что тензор  $T$  должен быть симметричным. Если же молекулы тела помимо поступательного движения могут еще иметь вращательное движение вокруг собственной оси («спин»), то момент количества движения молекул в элементе объема  $dV$ , соответствующий этому «спину» молекул, оказывается пропорциональным  $dV$ . При таких условиях соотношение  $T_{xy} = T_{yx}$  может не выполняться.

При рассмотрении жидкости, состоящей из сложных молекул, необходимо, далее, принять во внимание связь между вращательным и поступательным движением. Так, например, в случае жидкого кристалла с параллельно ориентированными молекулами поворот последних около собственных осей привел бы к образованию зазоров (пустот) или напозанию одних молекул на другие, если бы он не сопровождался компенсирующей трансляцией, т. е. определенным перемещением центров тяжести молекул. В современной гидродинамике и теории упругости это обстоятельство не учитывается, потому что внутренние степени свободы частиц не принимаются во внимание. Если принять их во внимание, то получается значительное усложнение теории. Наряду с координатами центра тяжести частиц и составляющими их трансляционной скорости оказывается необходимым ввести в рассмотрение их ориентацию и вращение вокруг собственных осей, связав кинематически вращение с трансляцией. Эта программа пока остается невыполненной<sup>28</sup>; выполнение ее является, по моему мнению, одной из наиболее неотложных задач молекулярной физики и в особенности физики жидкого состояния.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Данилов, диссертация, Днепропетровск, 1940; Sow. Phys., 12, 757, 1937.
2. Petersen u. Prins, Physica, 3, 147, 1936.
3. Prins u. Zernicke, Z. Physik, 41, 184, 1927.
4. Eyring and Hirschfelder, J. Chem. Phys., 41, 249, 1937.
5. Kirkwood, J. Chem. Phys., 7, 919, 1939.
6. Kast u. Stuart, Physik. Z., 40, 714, 1939.
7. Hertzfeld and Göppert-Mayer, Phys. Rev., 46, 995, 1934.
8. J. Frenkel, Acta Physicochimica USSR, 3, 635, 913, 1935.
9. M. Born, J. Chem. Phys., 7, 591, 1939.
10. Lennard-Jones, Proc. Roy. Soc., 169, 317, 1939.

11. С. Е. Бреслер, ЖЭТФ, **6**, 711, 1939.
  12. W. Schottky, Z. phys. Chem., **29**, 335, 1935; см. также J. Frenkel, Acta Physicochimica USSR, **4**, 567, 1936.
  13. L. Pauling, Phys. Rev., **36**, 430, 1930.
  14. Я. И. Френкель, ЖЭТФ, **6**, 902, 1936.
  15. В. Н. Цветков, диссертация, Ленинград, 1940.
  16. O. Volmer, Z. Elektrochem., **35**, 555, 1929.
  17. Я. И. Френкель, ЖЭТФ, **9**, 952, 1939.
  18. Kaischew, Ann. Physik, **30**, 184, 1937.
  19. П. Т. Стрелков, Sow. Phys., **12**, 23, 73, 1937.
  20. Я. И. Френкель, ЖЭТФ (в печати).
  21. I. Mandelstam, Ann. Physik, **41**, 609, 1913.
  22. J. Frenkel, Z. Physik, **35**, 662, 1926.
  23. См. впрочем Oseen, Trans. Farad. Soc., **29**, 883, 1933.
-