

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Скейлинг в атомной и молекулярной физике

Б.М. Смирнов

Основу законов подобия для ряда параметров плотных и конденсированных инертных газов Ne, Ar, Kr, Xe, которые справедливы с точностью до нескольких процентов, составляют параметры потенциала взаимодействия двух атомов. На основе законов подобия при использовании макроскопических параметров плотного и конденсированного радона найдены параметры потенциала взаимодействия двух атомов радона. Рассмотрены свойства систем связанных частиц с конкретным парным потенциалом взаимодействия между ними, из анализа которых следует, что дальнедействующее взаимодействие атомов несущественно для свойств плотных и конденсированных инертных газов. Проанализирован фазовый переход для кластеров и атомных систем при высоких давлениях. Представлен скейлинг и его особенности для молекулярных систем.

PACS numbers: 05.70.Fh, 05.70.Jk, 34.20.Cf, 61.25.Bi, 61.25.Em, 64.70.Dv, 64.70.Fx, 68.10.Cr

Содержание

1. Введение (1291).
 2. Плотные и конденсированные инертные газы (1292).
 - 2.1. Потенциал взаимодействия двух атомов инертных газов.
 - 2.2. Плотные инертные газы.
 - 2.3. Инертные газы вблизи тройной точки.
 - 2.4. Жидкие инертные газы.
 - 2.5. Условие классичности для конденсированных инертных газов.
 - 2.6. Параметры плотного и конденсированного радона.
 - 2.7. Особенности скейлинга для систем атомов инертных газов.
 3. Системы частиц с определенным потенциалом взаимодействия (1297).
 - 3.1. Твердое состояние системы взаимодействующих атомов.
 - 3.2. Леннард-джонсовский кристалл и газ.
 - 3.3. Кристалл Морзе.
 - 3.4. Поверхностная энергия кристаллов Леннарда–Джонса и Морзе.
 4. Фазовые переходы в плотных системах частиц (1303).
 - 4.1. Фазовый переход твердое тело–жидкость для инертных газов.
 - 4.2. Фазовый переход в кластерах.
 - 4.3. Жидкое состояние системы частиц с парным потенциалом взаимодействия.
 - 4.4. Система частиц с отталкиванием.
 - 4.5. Фазовый переход в системе твердых сфер.
 5. Конденсированные и плотные молекулярные газы (1310).
 - 5.1. Система сферических молекул.
 - 5.2. Система двухатомных молекул.
 - 5.3. Плотные и конденсированные фреоны и галометаны.
 6. Заключение (1313).
- Список литературы (1314).

1. Введение

Известно, что физическая величина любой размерности может быть составлена на основе трех характерных величин разной размерности [1]. Это является основой различных систем единиц, удобных для использования в определенной области физики [1–3], которые существуют независимо от международной системы единиц [4], поскольку, если мы выбираем удобную для данного физического объекта систему единиц, параметры этого объекта оказываются порядка самих единиц соответствующей размерности. Более того, анализ размерностей полезен для определения зависимостей физических величин, в частности в таком виде он широко используется в гидродинамике [2, 5, 6]. Этот метод продуктивен для подобных систем и позволяет выразить параметры одной системы через параметры другой. Далее мы проанализируем с этой точки зрения атомные и молекулярные системы с парным взаимодействием частиц. Поскольку в таких системах взаимодействия с участием трех частиц слабее парных, характерный потенциал взаимодействия между соседними частицами мал по сравнению со взаимодействием внутри частиц. Поэтому рассматриваемые системы являются плотными газами или конденсированными системами, в которых отдельные частицы сохраняют свою индивидуальность. Простейшие системы с парным взаимодействием атомов — инертные газы. Молекулярные газы также относятся к таким системам.

Очевидно, различные параметры системы взаимодействующих частиц могут быть выражены через параметры их парного потенциала взаимодействия. Типичный вид потенциала взаимодействия двух атомов представлен на рис. 1 и характеризуется, по крайней мере, двумя параметрами: D — глубиной потенциальной ямы и R_e — равновесным расстоянием между атомами в двухатомной молекуле. Считая поведение атомов клас-

Б.М. Смирнов. Институт высоких температур РАН,
127412 Москва, ул. Ижорская 13/19, Российская Федерация
Тел. /Факс (095) 190-42-44
E-mail: smirnov@oivtran.iitp.ru

Статья поступила 21 февраля 2001 г.

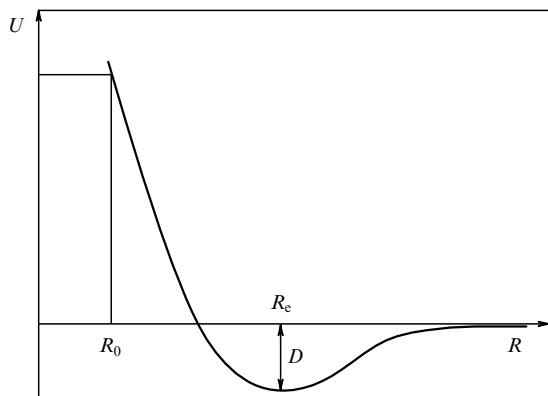


Рис. 1. Типичный потенциал взаимодействия двух атомов.

сическим, получим три основных параметра: m , R_c , D , где m — масса атома, так что на основе этих трех параметров можно построить любой физический параметр макроскопической системы атомов. При этом мы пренебрегаем формой парного потенциала взаимодействия атомов. Кроме того, мы считаем, что дальнедействующее взаимодействие несущественно и, хотя в нем участвует много атомов, оно не дает заметного вклада в параметры системы. Тем самым, допуская справедливость скейлинга, мы пренебрегаем рядом взаимодействий в системе, и справедливость таких предположений может вытекать из анализа измеренных параметров системы. Такой анализ является целью данной работы. Далее мы используем информацию [7–14] о различных параметрах рассматриваемых макроскопических систем как для выяснения точности скейлинга, так и для проверки справедливости скейлинга для конкретных свойств системы.

Ниже мы обсудим плотные и конденсированные инертные газы. Наряду с проверкой справедливости скейлинга для параметров инертных газов этот подход может быть полезен в двух отношениях. Во-первых, он позволяет выяснить роль дальнедействующего взаимодействия в формировании свойств таких систем. Во-вторых, на его основе можно понять характер взаимодействия в инертных газах, который определяет их свойства. Далее это может быть распространено на молекулярные и комплексные системы с парным взаимодействием частиц.

2. Плотные и конденсированные инертные газы

2.1. Потенциал взаимодействия двух атомов инертных газов

Параметры потенциала взаимодействия двух атомов инертного газа могут быть найдены из анализа физических величин, которые зависят от этого потенциала. Такими величинами являются дифференциальное и полное сечения рассеяния при столкновении двух атомов инертного газа, второй вириальный коэффициент инертных газов, коэффициент диффузии атомов в собственном газе, коэффициенты теплопроводности и вязкости этих газов, спектры возбуждения двухатомных молекул инертного газа, а также некоторые параметры твердых

и жидких инертных газов. В результате измерения этих параметров и их обработки восстановлены надежные потенциалы взаимодействия двух атомов инертного газа [15–18]. В таблице 1 приведены полученные таким способом параметры R_c — равновесное расстояние между атомами в двухатомной молекуле и D — глубина потенциальной ямы.

Отметим, что рассматриваемая далее версия скейлинга использует параметры потенциала взаимодействия двух атомов в области наибольшего притяжения, и, следовательно, параметры атомной системы определяются короткодействующим взаимодействием атомов, когда взаимодействие между ближайшими соседями доминирует в плотной или конденсированной системе атомов. Можно построить другую версию скейлинга на основе дальнедействующего взаимодействия атомов. Действительно, при больших расстояниях между атомами R потенциал взаимодействия двух атомов

$$U(R) = -\frac{C_6}{R^6}. \quad (2.1)$$

Значения констант C_6 для одинаковых атомов инертного газа приведены в табл. 1 [19]. Новая версия скейлинга основана на параметрах m , R_c , C_6 , т.е. в рассматриваемой версии мы заменили глубину потенциальной ямы D константой дальнедействующего взаимодействия C_6 . Таблица 1 содержит приведенный параметр DR_c^6/C_6 , статистически усредненное значение которого равно $0,93 \pm 0,08$. Таким образом, с точностью до нескольких процентов обе версии могут быть справедливыми. Тем не менее мы будем придерживаться версии короткодействующего взаимодействия атомов в макроскопических системах, и в следующей главе покажем предпочтительность именно этой схемы.

Таблица 1. Параметры потенциала парного взаимодействия для атомов инертных газов и приведенные параметры систем, состоящих из взаимодействующих атомов инертных газов

Параметр	Ne	Ar	Kr	Xe
R_c , Å	3,09	3,76	4,01	4,36
D , мэВ	3,64	12,3	17,3	24,4
D , К	42	143	200	278
m , а.е.м.*	20,18	39,95	83,80	131,3
$p_0 = D/R_c^3$, МПа	20,2	37,1	43,0	47,1
$V_0 = R_c^3$, см ³ мол ⁻¹	17,8	32,0	38,8	49,9
$\rho_0 = m\sqrt{2}/R_c^3$, г см ⁻³	1,606	1,764	3,051	3,718
C_6 , а.е.	6,3	65	130	270
DR_c^6/C_6	0,84	0,90	0,93	1,04
k	7,6	8,1	7,7	5,9
R_0 , Å	2,07	2,85	2,99	3,18

* 1 а.е.м. = $1,6606 \times 10^{-24}$ г.

Взаимное отталкивание атомов при малых расстояниях определяется обменным взаимодействием атомов из-за перекрытия их электронных оболочек. Соответствующий потенциал взаимодействия двух атомов резко изменяется с изменением расстояния R между атомами, и парный потенциал взаимодействия атомов аппроксимируется зависимостью

$$U(R) = U(R_0) \left(\frac{R_0}{R} \right)^k,$$

где $k \gg 1$. Таблица 1 содержит параметры этой формулы для инертных газов [20], если $U(R_0) = 0,3$ эВ.

2.2. Плотные инертные газы

Рассмотрим параметры простых систем с парным взаимодействием частиц с точки зрения законов подобия. Начнем с плотных инертных газов, когда взаимодействие атомов влияет на свойства газов. Наиболее часто для описания состояния плотного газа используют уравнение Ван-дер-Ваальса [21–23], которое имеет вид

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT. \quad (2.2)$$

Здесь p — давление, V — объем, T — температура, n — количество газа, выраженное в молях (далее мы возьмем $n = 1$), газовая постоянная

$$R = 82,06 \frac{\text{см}^3}{\text{мол}} \frac{\text{атм}}{\text{К}} = 8,314 \frac{\text{см}^3}{\text{мол}} \frac{\text{МПа}}{\text{К}},$$

величины a , b — так называемые константы Ван-дер-Ваальса, значения которых приведены в табл. 2 для инертных газов. Имеются более точные уравнения состояния плотного газа [22, 24, 25], но уравнение Ван-дер-Ваальса используется чаще как в силу своей простоты, так и потому, что оно одновременно описывает жидкость и газ. Скейлинг-анализ позволяет определить точность этого уравнения. Действительно, это уравнение дает возможность определить параметры критической точки, начиная с которой жидкость и газ становятся неразличимыми. В критической точке имеем [23, 26, 27]

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0. \quad (2.3)$$

Таблица 2. Параметры уравнения Ван-дер-Ваальса [14] и их приведенные значения

Параметр	Ne	Ar	Kr	Xe	Среднее
$a, 10^5 \text{ МПа см}^6 \text{ мол}^{-2}$	0,208	1,35	2,32	4,19	—
$b, \text{ см}^3 \text{ мол}^{-1}$	16,72	32,01	39,6	51,56	—
$a/(DR_c^3)$	3,27	3,57	3,59	3,57	$3,50 \pm 0,15$
b/R_c^3	0,941	1,000	1,020	1,033	$1,00 \pm 0,04$
V_{liq}/b	0,97	0,88	0,87	0,83	$0,89 \pm 0,06$

Согласно уравнению Ван-дер-Ваальса (2.2) параметры критической точки V_{cr} , p_{cr} , T_{cr} выражаются через параметры этого уравнения как

$$V_{\text{cr}} = 3b, \quad p_{\text{cr}} = \frac{a}{27b^2}, \quad T_{\text{cr}} = \frac{8a}{27b}. \quad (2.4)$$

В частности, это ведет к простому соотношению между параметрами в критической точке

$$\frac{T_{\text{cr}}}{V_{\text{cr}} p_{\text{cr}}} = \frac{8}{3}. \quad (2.5)$$

Отметим справедливость рассматриваемой схемы скейлинга для критических параметров инертных газов (табл. 3), что подтверждает связь критических явлений в инертных газах со взаимодействием их атомов в области притяжения атомов. Точность скейлинга для взаимо-

Таблица 3. Критические параметры инертных газов [14] и их приведенные значения

Параметр	Ne	Ar	Kr	Xe	Среднее
$T_{\text{cr}}, \text{ К}$	44,4	150,9	209,4	289,7	—
$p_{\text{cr}}, \text{ МПа}$	2,76	4,90	5,50	5,84	—
$V_{\text{cr}}, \text{ см}^3 \text{ мол}^{-1}$	42	75	91	118	—
ρ_{cr}/ρ_0	0,283	0,302	0,302	0,300	$0,297 \pm 0,009$
φ_{cr}	0,209	0,224	0,224	0,222	$0,220 \pm 0,007$
T_{cr}/D	1,05	1,06	1,04	1,02	$1,04 \pm 0,02$
$p_{\text{cr}} R_c^3/D$	0,137	0,132	0,128	0,124	$0,130 \pm 0,006$
V_{cr}/R_c^3	2,50	2,34	2,34	2,36	$2,38 \pm 0,08$
$T_{\text{cr}}/(p_{\text{cr}} V_{\text{cr}})$	3,4	3,5	3,2	3,5	$3,4 \pm 0,1$

действующих инертных газов составляет несколько процентов. Согласно данным табл. 3 отношение $T_{\text{cr}}/(p_{\text{cr}} V_{\text{cr}})$ равно в среднем $3,4 \pm 0,1$. Сравнивая это значение с формулой (2.5), заключаем, что точность самого уравнения Ван-дер-Ваальса составляет десятки процентов в области, где взаимодействие атомов существенно. Удобно характеризовать состояние системы частиц в заданном объеме параметром заполнения $\varphi = 4\pi r_0^3 N/3$, где $r_0 = R_c/2$ — радиус частицы, N — плотность частиц (в табл. 3 приведены значения параметра φ_{cr} в критической точке). Для сравнения $\varphi = \pi\sqrt{2}/6 = 0,7405$ в случае кристалла, содержащего эти частицы.

Согласно формуле Клапейрона давление насыщенного пара $p_{\text{sat}}(T)$ над плоской твердой и жидкой поверхностями определяется следующими формулами [27, 28]:

$$p_{\text{sat}}(T) = p_{\text{sol}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{sol}}}{T}\right), \quad p_{\text{sat}}(T) = p_{\text{liq}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{liq}}}{T}\right), \quad (2.6)$$

где параметры ε_{sol} , ε_{liq} можно рассматривать как энергии связи атомов для твердой и жидкой систем. На рисунке 2 приведена температурная зависимость давления инертных насыщенных газов над твердой и жидкой поверхностями, а табл. 4 содержит параметры этих формул для твердого и жидкого инертных газов вблизи температуры плавления. Отметим, что параметры ε_{liq} , p_{liq} могут быть найдены на основе параметров тройной точки и температуры кипения, и полученные таким способом параметры близки к приведенным в табл. 4.

Таблица 4. Параметры насыщенных инертных газов над плоской жидкой и твердой поверхностями вблизи точки плавления

Параметр	Ne	Ar	Kr	Xe	Среднее
$\varepsilon_{\text{liq}}, \text{ мЭВ}$	19,4	69,6	95,6	134	—
$p_{\text{liq}}, \text{ МПа}$	410	1060	1030	1270	—
$\varepsilon_{\text{liq}}/D$	5,3	5,7	5,5	5,5	$5,5 \pm 0,1$
$p_{\text{liq}} R_c^3/D$	20	29	24	27	25 ± 4
$\varepsilon_{\text{sol}}, \text{ мЭВ}$	22,5	80,2	112	158	—
$p_{\text{sol}}, \text{ МПа}$	1800	4600	5600	4900	—
$\varepsilon_{\text{sol}}/D$	6,2	6,5	6,5	6,5	$6,4 \pm 0,2$
$p_{\text{sol}} R_c^3/D$	89	124	130	104	110 ± 20
$T_b, \text{ К}$	27,05	87,28	120,1	165,1	—
T_b/D	0,640	0,610	0,601	0,594	$0,61 \pm 0,02$

В таблице 4 приведены значения температуры кипения инертных газов T_b , т.е. температуры, при которой давление насыщенного пара равно 1 атм. Необходимо отметить, что температура кипения не является параметром, который должен удовлетворять закону скейлинга,

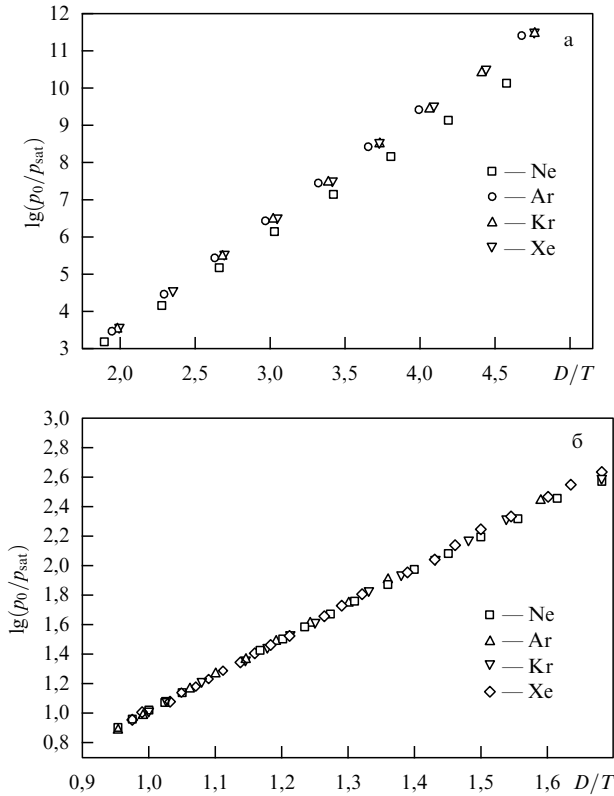


Рис. 2. Давление насыщенных паров инертных газов над твердой (а) и жидкой (б) поверхностями. Экспериментальные данные взяты из [29] для твердой фазы и из [14] для жидкой фазы.

поскольку более корректно сравнивать температуры для давления насыщенных паров, пропорционального характерной величине p_0 , значения которой даны в табл. 1. Сравнивая температуры кипения инертных газов, которые соответствуют несколько различающимся приведенным давлениям, мы получаем ошибку в скейлинге, оцениваемую в несколько процентов. Эта ошибка соответствует данным табл. 4.

2.3. Инертные газы вблизи тройной точки

Твердые инертные газы характеризуются гранецентрированной кубической кристаллической решеткой [30–33]. Гексагональная структура твердых инертных газов наблюдается только в пленках, образуемых на специальных подложках [34–36]. Таблица 5 [37, 38] содержит параметры твердых инертных газов: a — расстояние между ближайшими соседями кристаллической решетки при нулевой температуре, $\rho_0 = \sqrt{2}m/R_c^3$, где m — масса атома, $\rho(0)$ — массовая плотность кристалла при нулевой температуре, ρ_{sol} , ρ_{liq} — массовая плотность твердого и жидкого инертного газа в тройной точке, T_{tr} , p_{tr} — температура и давление в тройной точке, ε_{sub} — энергия связи для твердого инертного газа, приходящаяся на один атом при температуре плавления, V_{sol} , V_{liq} — удельные объемы для твердого и жидкого инертного газа при температуре плавления, ΔS_{fus} — изменение энтропии в тройной точке в результате плавления, $\Delta H_{\text{fus}} = T_{\text{tr}}\Delta S_{\text{fus}}$ — удельная энтальпия плавления, $\Delta V = V_{\text{liq}} - V_{\text{sol}}$ — изменение объема в результате плавления. Как видно, механическая энергия $p_{\text{tr}}\Delta V$, выделяемая при плавлении, мала по сравнению с энтальпией

Таблица 5. Параметры твердых инертных газов и их приведенные значения вблизи тройной точки

Параметр	Ne	Ar	Kr	Xe	Среднее
a , Å	3,156	3,755	3,992	4,335	—
a/R_c	1,02	1,00	0,99	1,01	$1,005 \pm 0,013$
$\rho(0)/\rho_0$	1,06	1,00	0,99	0,98	$1,01 \pm 0,04$
ρ_{sol} , г см ⁻³	1,444	1,623	2,826	3,540	—
ρ_{sol}/ρ_0	0,899	0,920	0,926	0,952	$0,92 \pm 0,02$
ρ_{liq} , г см ⁻³	1,247	1,418	2,441	3,076	—
ρ_{liq}/ρ_0	0,776	0,804	0,800	0,827	$0,80 \pm 0,02$
$\rho_{\text{sol}}(0)/\rho_{\text{liq}} - 1$	0,159	0,144	0,157	0,151	$0,153 \pm 0,006$
T_{tr} , К	24,54	83,78	115,8	161,4	—
T_{tr}/D	0,581	0,587	0,578	0,570	$0,579 \pm 0,007$
p_{tr} , кПа	43,3	68,8	73,1	81,6	—
p_{tr}/p_0 , 10 ⁻³	2,2	1,9	1,7	1,7	$1,9 \pm 0,2$
V_{liq} , см ³ мол ⁻¹	16,2	28,2	34,3	42,7	—
V_{liq}/R_c^3	0,911	0,879	0,884	0,855	$0,88 \pm 0,02$
V_{sol} , см ³ мол ⁻¹	14,0	24,6	29,6	37,1	—
V_{sol}/R_c^3	0,77	0,77	0,76	0,74	$0,76 \pm 0,01$
ε_{sub} , мэВ	22	80	116	164	—
$\varepsilon_{\text{sub}}/D$	6,1	6,5	6,7	6,7	$6,5 \pm 0,3$
$\varepsilon_{\text{sub}}/\varepsilon_{\text{sol}}$	0,98	1,00	1,04	1,04	$1,02 \pm 0,03$
$T_{\text{tr}}/(p_{\text{tr}}V_{\text{sol}})$	340	400	450	450	410 ± 50
$\Delta H_{\text{fus}}/D$	0,955	0,990	0,980	0,977	$0,98 \pm 0,02$
ΔS_{fus}	1,64	1,69	1,70	1,71	$1,68 \pm 0,03$
$p_{\text{tr}}\Delta V/\Delta H_{\text{fus}}$, 10 ⁻⁴	2,8	2,1	2,1	2,0	$2,2 \pm 0,4$
P , МПа	102	209	235	258	—
c	1,600	1,593	1,617	1,589	$1,60 \pm 0,01$
P/p_0	5,14	5,70	5,52	5,52	$5,5 \pm 0,2$

плавления ΔH_{fus} . Этот факт позволяет рассматривать плавление инертных газов как термодинамический процесс, зависящий от одной переменной. Значение параметра $T_{\text{tr}}/(p_{\text{tr}}V_{\text{sol}})$ показывает, что твердые инертные газы существенно отличаются от газов, для которых этот параметр равен единице.

Поведение фазовой кривой плавления вблизи кривой плавления, которая разделяет твердое и жидкое состояния, вблизи тройной точки определяется уравнением Симона [25, 39]

$$\frac{p - p_{\text{tr}}}{P} = \left(\frac{T}{T_{\text{tr}}} \right)^c - 1, \quad (2.7)$$

где p_{tr} , T_{tr} — параметры тройной точки. В таблице 5 приведены параметры этого уравнения [25].

Вернемся к уравнению (2.2). В процессе его вывода мы определили константу b как удельный объем, занимаемый атомами. Можно выбрать в качестве него удельный объем, занимаемый атомами в жидком состоянии V_{liq} . В таблице 5 даны значения этого объема, а отношение V_{liq}/b приведено в табл. 2. Степень отличия этого отношения от единицы характеризует точность уравнения Ван-дер-Ваальса.

2.4. Жидкие инертные газы

Рассмотрим макроскопическую жидкую каплю. Радиус Вигнера–Зейтса r_w для системы беспорядочно расположенных атомов определяется как

$$r_w = \left(\frac{3m}{4\pi\rho} \right)^{1/3}, \quad (2.8)$$

где m — масса атома, ρ — массовая плотность системы. При этом средний объем, приходящийся на один атом,

равен $4\pi r_W^3/3$. В таблице 6 приведены значения радиуса Вигнера–Зейтса для жидких инертных газов вблизи тройной точки, а также значения удельной энергии ϵ_{ev} , затрачиваемой на испарение одного атома при температуре кипения.

Таблица 6. Параметры жидких инертных газов

Параметр	Ne	Ar	Kr	Xe	Среднее
r_W/R_c	0,654	0,639	0,641	0,627	$0,64 \pm 0,01$
σ , эрг см ⁻²	5,65	13,55	16,33	18,83	
$\sigma R_c^2/D$	0,93	0,97	0,95	0,95	$0,94 \pm 0,02$
A , мЭВ	18,1	61,4	84,8	111	
A/D	4,98	5,00	4,90	4,53	$4,9 \pm 0,2$
ϵ_{ev} , мЭВ	18,6	68	95	132	
ϵ_{ev}/D	5,1	5,5	5,5	5,4	$5,4 \pm 0,2$
$\epsilon_{ev}/\epsilon_{liq}$	0,96	0,98	0,99	0,98	$0,98 \pm 0,01$
$(\epsilon_{ev} + \Delta H_{fus})/\epsilon_{sub}$	1,00	1,00	1,00	0,96	$0,99 \pm 0,02$
q	10,10	10,27	10,11	10,19	$10,17 \pm 0,08$
q'	10,07	10,15	10,14	10,19	$10,14 \pm 0,04$

На рисунке 3 представлена температурная зависимость поверхностного натяжения жидких инертных газов [40, 41], выраженная в приведенных переменных, а табл. 6 содержит поверхностное натяжение жидких инертных газов [40, 41] вблизи тройной точки. Удобно ввести удельную поверхностную энергию жидкой капли, содержащей n атомов, представив полную энергию связи атомов этой капли E в виде разложения по малому параметру $n^{-1/3}$. Имеем [42]

$$E = \epsilon n - A n^{2/3}, \tag{2.9}$$

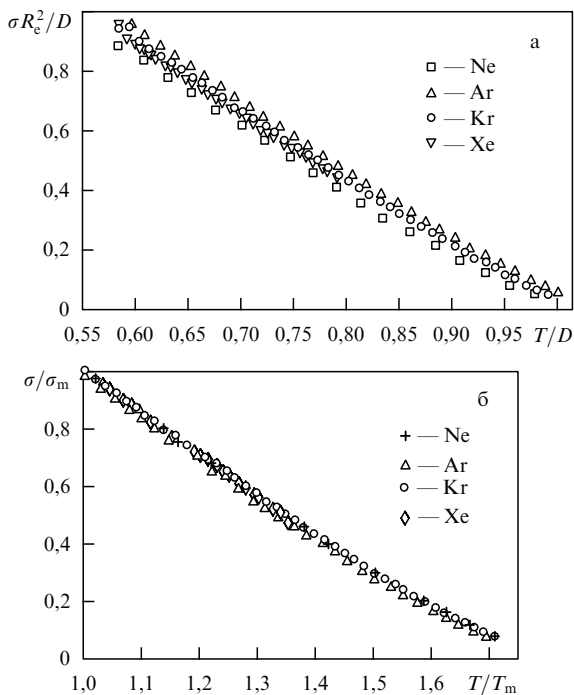


Рис. 3. Приведенное поверхностное натяжение жидких инертных газов, если оно приводится к поверхностному натяжению при температуре плавления (а) или выражено через параметры парного потенциала взаимодействия атомов (б). Экспериментальные данные взяты из [40, 41].

где ϵ — энергия связи на один атом для макроскопической капли, A — удельная поверхностная энергия этой капли. Очевидно, для жидкого состояния капли величина ϵ близка к ϵ_{liq} , ϵ_{ev} в формуле (2.6) и табл. 4. Удельная поверхностная энергия A связана с поверхностным натяжением σ , так что согласно определению поверхностного натяжения поверхностная энергия для поверхности площадью S равна $E_{sur} = \sigma S$. Сравнивая это соотношение с определением поверхностной энергии (2.9) для жидкой капли радиусом r , приходим к следующей связи между данными величинами:

$$A = \frac{4\pi r^2 \sigma}{n^{2/3}} = 4\pi r_W^2 \sigma. \tag{2.10}$$

Значения удельной поверхностной энергии A для жидкого состояния инертных газов вблизи тройной точки приведены в табл. 6.

Имеем следующее соотношение на кривой фазового перехода:

$$\epsilon_{sub} = \epsilon_{liq} + \Delta H_{fus}, \tag{2.11}$$

где ϵ_{sub} , ϵ_{liq} — энергии связи, приходящиеся на один атом, для твердого и жидкого состояний на кривой плавления. Соотношение (2.11) можно рассматривать как определение удельной энергии плавления. Таблица 6 содержит отношение $(\epsilon_{ev} + \Delta H_{fus})/\epsilon_{sub}$, которое должно быть равно единице, если величина ϵ_{ev} совпадает с энергией связи атома ϵ_{liq} для жидкого состояния.

Можно представить жидкое состояние системы с парным взаимодействием атомов как результат образования пустот внутри системы [43]. Заменяем эти пустоты эффективными вакансиями, так что отдельная эффективная вакансия занимает объем, приходящийся на один атом. Тогда относительное число таких вакансий может быть определено по изменению плотности системы в результате фазового перехода. Число ближайших соседей внутреннего атома для твердого состояния системы равно 12; обозначая через q среднее число ближайших соседей в жидком состоянии системы, в рамках рассматриваемой модели, получим [37, 44]

$$q = 24 - \frac{12\rho_{sol}}{\rho_{liq}}, \tag{2.12}$$

где ρ_{sol} , ρ_{liq} — плотности системы в твердом и жидком состояниях. Число ближайших соседей q для внутренних атомов, или координационное число, может быть определено на основе энергии плавления, если считать взаимодействие в системе короткодействующим, т.е. если взаимодействуют только ближайшие соседи. Тогда для среднего числа ближайших соседей имеем

$$q' = \frac{12\epsilon_{liq}}{\epsilon_{sub}} = \frac{12}{1 + \Delta H_{fus}/\epsilon_{liq}}, \tag{2.13}$$

где ϵ_{sub} , ϵ_{liq} — энергии связи на атом для твердого и жидкого состояний, ΔH_{fus} — удельная энтальпия плавления.

Числа ближайших соседей в жидких инертных газах q и q' , полученные по формулам (2.12), (2.13), приведены в табл. 6. Для их расчета мы заменили энергию связи атома в жидком состоянии ϵ_{liq} при температуре плавления

ния ее значением $\varepsilon_{cv}(T_b)$ при температуре кипения, что ведет к небольшому увеличению q . Как следует из данных табл. 6, оба метода дают близкие значения для числа ближайших соседей в жидком состоянии, что подтверждает справедливость использованной грубой модели. Усреднение для разных инертных газов и по способу нахождения дает для среднего числа ближайших соседей в жидком состоянии $q = 10,15 \pm 0,06$. Кроме того, отсюда следует, что одна эффективная вакансия в жидком инертном газе при температуре плавления относится к $5,6 \pm 0,2$ атомам [37]. Проведенный анализ показывает, что грубая модель жидкости как системы, содержащей атомы и вакансии в узлах кристаллической решетки, может быть полезной при описании некоторых свойств жидких инертных газов.

2.5. Условие классичности для конденсированных инертных газов

Проводя скейлинг-анализ для инертных газов, мы полагаем классическим характер движения атомов. Для молекул классическое описание справедливо, если характерная колебательная энергия $\hbar\omega$ мала по сравнению с энергией связи атомов. Этот критерий записывается в виде $\hbar\omega \ll D$, т.е. колебательная энергия $\hbar\omega$ мала по сравнению с энергией диссоциации D . Тогда для двухатомных молекул получаем следующий критерий:

$$D^2 \gg \frac{\hbar^2}{m} U'' , \quad (2.14)$$

где m — масса атома, $U(R)$ — потенциал взаимодействия двух атомов, производная берется вблизи дна потенциальной ямы. Согласно этому критерию двухатомная молекула должна содержать много колебательных уровней, что плохо выполняется для неона и аргона.

Для системы многих связанных атомов критерий классичности имеет вид

$$\varepsilon_{\text{sub}} \gg \theta_D , \quad (2.15)$$

где θ_D — температура Дебая для данной конденсированной системы, ε_{sub} — энергия сублимации, т.е. энергия, затрачиваемая на атом при превращении связанной системы атомов в газ. Таблица 7 содержит температуры Дебая для твердых инертных газов, а также энергии сублимации, взятые из табл. 4. Как видно, в этих случаях критерий (2.15) выполняется.

Таблица 7. Температура Дебая θ_D [33] и отдельно продольная θ_D^l и поперечная θ_D^t температуры Дебая [45] для конденсированных инертных газов

Параметр	Ne	Ar	Kr	Xe
θ_D , К	75	92	72	64
θ_D^l , К	79	100	72	63
θ_D^t , К	70	69	50	44
ε_{sub} , К	260	930	1300	1900

2.6. Параметры плотного и конденсированного радона

Теперь для демонстрации возможностей скейлинга определим параметры потенциала взаимодействия двух атомов радона, используя параметры плотного и кон-

денсированного радона, которые представлены в табл. 8. На основе скейлинга для приведенных величин (см. табл. 3–5) для параметров потенциала взаимодействия двух атомов радона получим

$$D = 30,2 \pm 0,4 \text{ мЭВ}, \quad R_e = 4,68 \pm 0,04 \text{ \AA}.$$

Здесь указанная ошибка учитывает статистический вес, относящийся к разным величинам. В добавление к этому скейлинг позволяет определить другие параметры систем, состоящих из атомов радона, а именно

$$\begin{aligned} \rho_{\text{liq}} &= 3,9 \pm 0,2 \text{ г см}^{-3}, \quad \rho_{\text{sol}} = 4,5 \pm 0,2 \text{ г см}^{-3}, \\ p_{\text{tr}} &= 90 \pm 20 \text{ МПа}, \quad \Delta H_{\text{fus}} = 29,6 \pm 1 \text{ мЭВ}, \\ V_{\text{liq}} &= 55 \pm 1 \text{ см}^3 \text{ мол}^{-1}, \quad V_{\text{cr}} = 149 \pm 6 \text{ см}^{-3} \text{ мол}^{-1}. \end{aligned}$$

Здесь использованы те же обозначения, что и ранее.

Таблица 8. Параметры систем взаимодействующих и связанных атомов радона

Параметр	Значение	Приведенное значение
T_{tr} , К	202,1	$0,58 \pm 0,01$
T_b , К	211,4	$0,602 \pm 0,007$
T_{cr} , К	377	$1,07 \pm 0,01$
a , $10^5 \text{ МПа см}^6 \text{ мол}^{-2}$	6,6	$3,7 \pm 0,2$
b , $\text{см}^3 \text{ мол}^{-1}$	62,4	$1,01 \pm 0,03$
p_{cr} , МПа	6,28	$0,135 \pm 0,006$
ε_{sol} , мЭВ	188	$6,2 \pm 0,1$
ε_{liq} , мЭВ	181	$6,0 \pm 0,1$
p_{liq} , 10^3 МПа	2,1	45 ± 4

Кроме того, поверхностное натяжение для жидкого радона вблизи тройной точки составляет $\sigma = 23,0 \text{ эрг см}^{-2}$ [41]. Отсюда для радона получаем $\sigma R_e^2/D = 1,04 \pm 0,03$, тогда как согласно данным табл. 6 это отношение равно $0,94 \pm 0,02$ для других инертных газов. Все это подтверждает, что точность определения параметров радона составляет несколько процентов.

2.7. Особенности скейлинга для систем атомов инертных газов

В заключение скейлинг-анализа для систем инертных газов перечислим факторы, обуславливающие ошибку при нахождении параметров данным способом. Во-первых, мы считаем характер взаимодействия атомов в плотных и конденсированных системах не зависящим от вида их парного потенциала взаимодействия, так что он определяется только параметрами вблизи дна потенциальной ямы. Во-вторых, мы пренебрегаем вкладом дальнего действующего взаимодействия атомов в рассматриваемые параметры системы. В-третьих, мы игнорируем квантовые эффекты. В-четвертых, мы считаем трехатомные взаимодействия несущественными. Очевидно, точность этих предположений определяет и точность скейлинга для инертных газов. Проведенный анализ показывает, что точность скейлинга для плотных и конденсированных инертных газов составляет несколько процентов.

Существенно, что имеется несколько параметров одинаковой размерности, использование которых позволяет повысить точность результатов. Мы работаем со следующими параметрами, имеющими размерность энергии: T_{tr} , T_b , T_{cr} , ε_{ev} , ε_{sub} (обозначения те же, что и

ранее), величины V_{liq} , V_{cr} , b имеют размерность удельного объема, величины p_{tr} , p_{cr} — размерность давления, а также используется константа a уравнения Ван-дер-Ваальса. Мы не включили в этот список величины ϵ_{liq} , ϵ_{sol} , считая, что они идентичны величинам ϵ_{ev} , ϵ_{sub} , а также величины p_{liq} , p_{sol} (формула (2.6)), которые по определению соответствуют типичной атомной плотности и характеризуются большой ошибкой. Разнообразие рассматриваемых физических параметров улучшает скейлинг-анализ, освобождая его от случайных ошибок.

Таблица 9. Отношение величин одинаковой размерности для плотных и конденсированных инертных газов

Отношение	Ne	Ar	Kr	Xe	Среднее
T_b/T_{tr}	1,808	1,801	1,805	1,795	$1,802 \pm 0,006$
T_{cr}/T_b	1,64	1,73	1,75	1,76	$1,72 \pm 0,05$
$\epsilon_{\text{liq}}/T_{\text{tr}}$	9,2	9,6	9,6	9,6	$9,5 \pm 0,2$
$\epsilon_{\text{sol}}/T_{\text{tr}}$	10,6	11,2	11,3	11,4	$11,1 \pm 0,4$
$V_{\text{cr}}/V_{\text{liq}}$	2,74	2,66	2,65	2,76	$2,70 \pm 0,06$
$p_{\text{cr}}/p_{\text{tr}}$	64	71	75	72	70 ± 5
$\epsilon_{\text{sol}}/T_{\text{cr}}$	5,9	6,2	6,2	6,3	$6,2 \pm 0,2$
$\epsilon_{\text{liq}}/T_{\text{cr}}$	5,1	5,4	5,3	5,4	$5,3 \pm 0,1$
$\epsilon_{\text{ev}}/T_{\text{cr}}$	4,9	5,2	5,3	5,3	$5,2 \pm 0,2$
$\epsilon_{\text{ev}}/\epsilon_{\text{liq}}$	0,96	0,98	0,99	0,98	$0,98 \pm 0,01$
$V_{\text{cr}}/V_{\text{liq}}$	2,74	2,66	2,65	2,76	$2,70 \pm 0,06$
V_{cr}/b	2,51	2,34	2,30	2,29	$2,36 \pm 0,10$
$p_{\text{cr}}/p_{\text{tr}}$	64	71	75	72	70 ± 5
$T_{\text{cr}}R_c^6/C_6$	0,89	0,95	0,97	1,06	$0,97 \pm 0,07$

На фазовой диаграмме для инертных газов (рис. 4) указаны области, использованные для скейлинг-анализа. Мы берем параметры тройной (T_{tr} , p_{tr} , V_{sol} , V_{liq}) и критической (T_{cr} , p_{cr} , V_{cr}) точек, используем параметры трех кривых фазового сосуществования, среди которых параметры P , c уравнения Симона (2.7) для фазового перехода твердое тело–жидкость, параметры ϵ_{sol} и ϵ_{liq} для переходов твердое тело–газ и жидкость–газ. Энергии связи ϵ_{sub} и ϵ_{ev} для твердого и жидкого состояний считаются близкими к величинам ϵ_{sol} и ϵ_{liq} соответственно. Кроме того, мы используем константы a и b уравнения Ван-дер-Ваальса, которое описывает поведе-

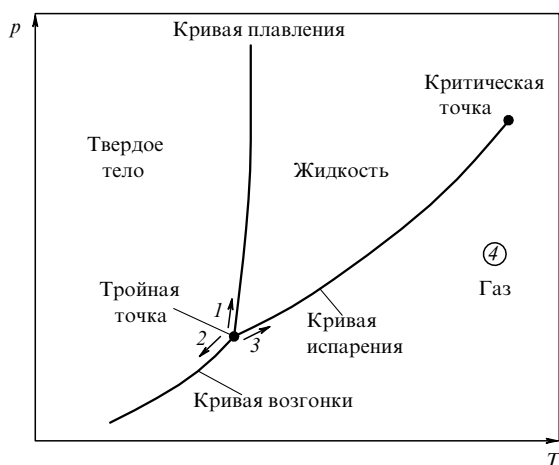


Рис. 4. Фазовая диаграмма для инертных газов и ее участки, использованные для скейлинг-анализа. Именно, параметры для скейлинга берутся из параметров тройной и критической точек, параметров фазовых границ в окрестности тройной точки (1, 2, 3) и параметров уравнения Ван-дер-Ваальса для газовой фазы (4).

ние газа слабо взаимодействующих атомов. Важно, что число взятых параметров существенно превышает три — число параметров, составляющих основу системы единиц. Разнообразие рассматриваемых физических параметров улучшает надежность анализа и исключает случайные ошибки. Этот факт позволяет определить и точность анализа, которая составляет несколько процентов. В таблице 9 приведены отношения некоторых параметров одинаковой размерности.

Мы используем версию скейлинга, которая справедлива, если параметры для используемых областей фазовой диаграммы рис. 4 определяются короткодействующей частью парного потенциала взаимодействия атомов. В рамках этой версии мы считаем, что взаимодействие ближайших соседей дает основной вклад в энергию системы. Другая версия скейлинга может быть основана на дальнедействующей части (2.1) парного потенциала взаимодействия атомов. Для демонстрации такой возможности в табл. 9 дана приведенная критическая температура для этой версии скейлинга. Отсюда следует, что и такая версия скейлинга может быть реализована с точностью в несколько процентов. Таким образом, необходимо доказать справедливость рассматриваемой версии скейлинга для инертных газов, основанной на короткодействующем взаимодействии атомов, что будет сделано в следующем разделе.

3. Системы частиц с определенным потенциалом взаимодействия

3.1. Твердое состояние системы взаимодействующих атомов

В предыдущем разделе показано, что скейлинг справедлив для разных параметров плотных и конденсированных инертных газов с точностью до нескольких процентов, что позволяет восстанавливать неизвестные параметры на его основе. Наряду с этим скейлинг дает возможность понять природу некоторых свойств плотных и конденсированных газов, если мы сравниваем их приведенные параметры с параметрами подобных систем с определенным потенциалом взаимодействия входящих в них частиц. Ниже мы обсудим некоторые свойства атомных систем с парным взаимодействием атомов, чтобы связать потенциал взаимодействия атомов с макроскопическими параметрами систем.

Рассмотрим твердые тела, состоящие из атомов с парным взаимодействием. Если короткодействующее взаимодействие вносит заметный вклад в энергию связи атомов в системе с парным взаимодействием атомов, то твердое состояние такой системы атомов имеет структуру плотной упаковки. Отметим, что определение короткодействующего взаимодействия в атомной физике [46] отличается от его определения в ядерной физике [47, 48]. Действительно, в ядерной физике потенциал взаимодействия двух частиц отличен от нуля, если их координаты совпадают. Короткодействующее взаимодействие в атомной физике означает, что в системе атомных частиц взаимодействие имеет место только между ближайшими соседями.

Будем моделировать атомы в системе связанных атомов шарами радиуса a , где a — расстояние между ближайшими соседями. Структура плотной упаковки шаров отвечает либо гранцентрированной кубической

(гцк), либо гексагональной кристаллической решетке. Каждый внутренний атом-шар этих структур имеет 12 ближайших соседей. Чтобы понять общие черты и различие этих двух структур плотной упаковки, построим их в рамках одного метода (рис. 5). Расположим атомы-шары на плоскости $xу$ таким способом, чтобы все они лежали на линиях, направленных параллельно оси x . Тогда соседние линии будут расположены на расстоянии $b = a\sqrt{3}/2$, и центры шаров на этих линиях сдвинуты друг относительно друга на $\pm a/2$. Каждый атом имеет на плоскости шесть ближайших соседей, которые образуют шестиугольник со стороной a . Эта плоскость обозначается $\{111\}$.

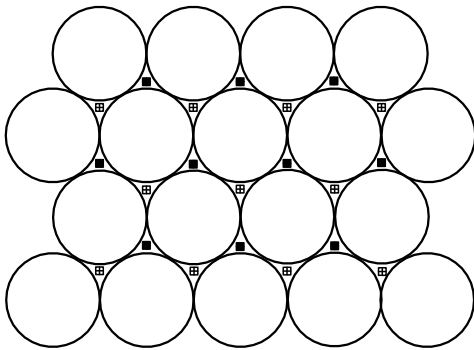


Рис. 5. Кристаллические решетки со структурой плотной упаковки. Большие кружки относятся к атомам-шарам данного слоя, кресты отмечают положения атомов-шаров предыдущего слоя, заполненные квадраты характеризуют положения центров атомов-шаров последующего слоя для гексагональной кристаллической решетки, и свободные квадраты соответствуют положениям центров атомов последующего слоя для гексагональной кубической решетки.

Построим следующую плоскость шаров, находящуюся на расстоянии $a\sqrt{2}/3$ от предыдущей в направлении z , расположенную таким образом, что шары этой плоскости находятся во впадинах предыдущей. Тогда проекции шаров верхней плоскости сдвинуты в направлении y относительно предыдущей плоскости на величину $a/\sqrt{3}$.

До сих пор построение кристаллической решетки относилось как к гцк-, так и к гексагональной решетке. Помещая шары третьей плоскости во впадины второй, мы можем сделать это двумя способами (см. рис. 5). Если проекции шаров для первой и третьей плоскостей совпадают, образуется гексагональная решетка. Другой способ помещения атомов во впадины предыдущей плоскости ведет к образованию гцк-решетки. Как видно, плотность атомов для обеих структур плотной упаковки составляет $\sqrt{2}/a^3$. Таким образом, имеются две структуры плотной упаковки, гцк и гексагональная, причем они различаются незначительно. Далее мы вычислим энергию связи этих структур для определенных потенциалов парного взаимодействия атомов. Сравнение результатов расчетов с параметрами реальных инертных газов позволяет выяснить характер взаимодействия атомов в реальных инертных газах.

Взяв пробный атом в качестве начала координат, можно распределить другие атомы кристаллической системы по оболочкам, так что расстояние от пробного атома для атомов данной оболочки одинаково. В

Таблица 10. Параметры оболочек для гцк-структуры кристалла (r_k — расстояние для атомов k -й оболочки от пробного атома, a — расстояние между ближайшими соседями, n_k — число атомов на данной оболочке) [44, 49]

Оболочка	r_k^2/a^2	n_k	Оболочка	r_k^2/a^2	n_k
011	1	12	044	16	12
002	2	6	334	17	24
112	3	24	035	17	24
022	4	12	006	18	6
013	5	24	244	18	24
222	6	8	116	19	24
123	7	48	235	19	48
004	8	6	026	20	24
114	9	24	145	21	48
033	9	12	226	22	24
024	10	24	136	23	48
233	11	24	444	24	8
224	12	24	055	25	12
015	13	24	017	25	24
134	13	48	345	25	48
125	15	48	046	26	24

таблице 10 приведены параметры оболочек для гцк-структуры, а в табл. 11 — параметры оболочек для гексагональной структуры решетки [44, 49]. Очевидно, энергия связи, приходящаяся на один атом, составляет для системы с парным взаимодействием атомов [50]

$$\varepsilon_{\text{sub}} = \frac{1}{2} \sum_k n_k U(r_k), \quad (3.1)$$

где $U(r_k)$ — потенциал взаимодействия атома k -й оболочки с пробным атомом, множитель $1/2$ учитывает, что каждая связь относится к двум атомам.

Таблица 11. Параметры оболочек для гексагональной структуры кристалла [44, 49]

Слой	r_k^2/a^2	n_k	Слой	r_k^2/a^2	n_k
0	1	6	1	9	6
1	1	6	2	29/3	24
1	2	6	1	10	12
2	8/3	2	3	31/3	12
0	3	6	4	32/3	2
1	3	12	1	11	12
2	11/3	12	3	34/3	6
0	4	6	2	35/3	12
1	5	12	4	35/3	12
2	17/3	12	0	12	6
1	6	6	3	37/3	12
3	19/3	6	0	13	12
2	20/3	12	1	13	12
0	7	12	4	41/3	12
1	7	12	3	43/3	6
3	22/3	6	2	44/3	12
3	25/3	12	4	44/3	12
0	9	6	1	15	12

Удобно разделить удельную энергию связи на три части [51]:

$$\varepsilon_{\text{sub}} = \varepsilon_{nn}(R_e) + \varepsilon_{nmm}(R_e) + \varepsilon_{\text{str}}. \quad (3.2)$$

Здесь $\varepsilon_{nn}(R_e)$, $\varepsilon_{nmm}(R_e)$ — энергии взаимодействия между ближайшими соседями и ближайшими соседями соот-

ветственно, энергия напряжения

$$\varepsilon_{\text{str}} = \varepsilon_{\text{sub}}(a) - \varepsilon_{\text{sub}}(R_c), \quad (3.3)$$

где a — оптимальное расстояние между ближайшими соседями, которое отвечает максимальной энергии связи в кристалле. Для структур плотной упаковки $\varepsilon_{mn}(R_c) = 6D$. В случае короткодействующего взаимодействия атомов, в котором участвуют только ближайшие соседи, имеем $\varepsilon_{mn}(R_c) = 6D$, $\varepsilon_{mm} = \varepsilon_{\text{str}} = 0$ и

$$\varepsilon_{\text{sub}} = 6D, \quad a = R_c. \quad (3.4)$$

Из данных табл. 5 следует, что энергия сублимации и расстояние между ближайшими соседями в твердых инертных газах близки к этим параметрам системы с короткодействующим взаимодействием атомов.

3.2. Леннард-джонсовский кристалл и газ

Рассмотрим другие типы парных потенциалов взаимодействия атомов, чтобы выяснить роль дальнедействующего взаимодействия атомов в реальных кристаллах. Наиболее часто используемый парный потенциал взаимодействия атомов — потенциал Леннарда–Джонса имеет вид

$$U_{\text{LD}}(R) = D \left[\left(\frac{R_c}{R} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_c}{R} \right)^6 \right], \quad (3.5)$$

где R — расстояние между атомами. Этот потенциал принимается часто за точный потенциал взаимодействия атомов инертного газа [33, 52], мы же покажем, что это некорректно. Далее найдем энергию сублимации леннард-джонсовского кристалла. В этом случае формула (3.1) дает для удельной энергии сублимации кристалла [33]

$$\frac{\varepsilon_{\text{sub}}}{D} = -\frac{C_1}{2} \left(\frac{R_c}{a} \right)^{12} + C_2 \left(\frac{R_c}{a} \right)^6, \quad (3.6)$$

$$C_1 = \sum_k n_k \left(\frac{R_c}{r_k} \right)^{12}, \quad C_2 = \sum_k n_k \left(\frac{R_c}{r_k} \right)^6.$$

Оптимизируя формулу (3.6), найдем оптимальное расстояние a между ближайшими соседями и удельную энергию связи ε_{sub} :

$$a = R_c \left(\frac{C_1}{C_2} \right)^{1/6}, \quad \varepsilon_{mn} = 6D, \quad \varepsilon_{mm} = \left(C_2 - \frac{C_1}{2} - 6 \right) D, \quad (3.7)$$

$$\varepsilon_{\text{str}} = \frac{(C_2 - C_1)^2}{2C_1} D, \quad \varepsilon_{\text{sub}} = \frac{C_2^2 D}{2C_1}.$$

Заменяя в формуле (3.6) суммирование интегрированием для $R \geq r_0$, находим вклад в константы C_1, C_2 за счет атомов с $r_k > r_0$:

$$\Delta C_1 = \frac{1}{2} \sum_{R \geq r_0} \frac{n_k}{r_k^{12}} = \frac{1}{2} \int_{r_0}^{\infty} \frac{\sqrt{2}}{a^3} \frac{4\pi r^2 dr}{r^{12}} = \frac{4\pi\sqrt{2}}{9r_0^9},$$

$$\Delta C_2 = \sum_{R \geq r_0} \frac{n_k}{r_k^6} = \int_{r_0}^{\infty} \frac{\sqrt{2}}{a^3} \frac{4\pi r^2 dr}{r^6} = \frac{4\pi\sqrt{2}}{3r_0^3}.$$

Учтем, что средняя плотность атомов в кристалле со структурой плотной упаковки равна $\sqrt{2}/a^3$. Выбрав r_0^2 в интервале между 26 и 27, получим на основании данных

табл. 10 для кристалла с гцк-структурой [33]

$$C_1 = 12,131, \quad C_2 = 14,454 \pm 0,002,$$

причем указанная ошибка определяется выбором нижнего предела интегрирования. При нахождении $\Delta C_1, \Delta C_2$ берется такое k_0 , что $r_0^2 = 26$. Тогда для параметров леннард-джонсовского кристалла (т.е. кристалла с потенциалом взаимодействия Леннарда–Джонса между атомами) имеем

$$a = 0,971 R_c, \quad \varepsilon_{\text{sub}} = \frac{C_2^2 D}{2C_1} = 8,61 D. \quad (3.8)$$

Сравнение с формулой (3.4) показывает, что короткодействующее взаимодействие дает вклад в энергию леннард-джонсовского кристалла с гцк-структурой, равный 70%. Разделение удельной энергии связи ε_{sub} на части в соответствии с формулой (3.7) дает для отдельных слагаемых

$$\varepsilon_{mn}(R_c) = 6D, \quad \varepsilon_{mm}(R_c) = \left(C_2 - \frac{C_1}{2} - 6 \right) D = 2,39 D,$$

$$\varepsilon_{\text{str}} = \frac{(C_2 - C_1)^2}{2C_1} D = 0,22 D. \quad (3.9)$$

Повторяя эти операции для гексагональной решетки кристалла, получим на основании данных табл. 11 для параметров кристалла Леннарда–Джонса

$$C_1 = 12,132, \quad C_2 = 14,454 \pm 0,002.$$

Как видно, в пределах используемой точности энергетические параметры кристалла Леннарда–Джонса совпадают для гцк- и гексагональной структур кристалла. Хотя более точный расчет показывает предпочтительность гексагональной структуры [53], но это не имеет практического значения.

Сравнивая приведенные параметры кристалла Леннарда–Джонса в соответствии с формулой (3.8) и параметры кристаллов инертных газов (см. табл. 5), убеждаемся, что взаимодействие Леннарда–Джонса не подходит для конденсированных инертных газов. Это же относится и к другим параметрам леннард-джонсовских систем [54, 55]. Приведенная температура в тройной точке для леннард-джонсовской системы $T_{\text{tr}}/D = 0,695$, приведенная плотность жидкой леннард-джонсовской системы в тройной точке составляет $\rho_{\text{liq}}/\rho_0 = 0,85$. Приведенные параметры леннард-джонсовской системы в критической точке равны $V_{\text{cr}}/R_c^3 = 2,33$, $T_{\text{cr}}/D = 1,316$, $p_{\text{cr}}R_c^3/D = 0,184$. Согласно данным [56, 57] критические параметры $V_{\text{cr}}/R_c^3 = 2,9 \pm 0,2$, $T_{\text{cr}}/D = 1,34 \pm 0,02$. Как видно, эти параметры в критической точке, за исключением удельного объема, отличаются от соответствующих параметров инертных газов (см. табл. 3, 5). К этому добавим, что отношение $T_{\text{cr}}/(p_{\text{cr}}V_{\text{cr}}) = 3,1$ для леннард-джонсовской системы, что отличается от величины $3,4 \pm 0,1$ (см. табл. 3) для инертных газов. Все это доказывает, что леннард-джонсовское взаимодействие не описывает инертные газы.

3.3. Кристалл Морзе

Другой тип взаимодействия, который мы рассмотрим, позволяет изменять соотношение между короткодействующей и дальнедействующей частями. Это

возможно сделать для потенциала взаимодействия Морзе, для которого парный потенциал взаимодействия атомов записывается в виде

$$U(R) = D \left\{ \exp [2\alpha(R - R_e)] - 2 \exp [\alpha(R - R_e)] \right\}, \quad (3.10)$$

и минимум относится к $R = R_e$. Для удельной энергии связи атомов кристалла согласно формуле (3.1) имеем

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{sub}} &= D \left[\exp(\alpha R_e) F(\alpha a) - \frac{1}{2} \exp(2\alpha R_e) F(2\alpha a) \right], \\ F(\alpha a) &= \sum_k n_k \exp(-\alpha r_k). \end{aligned} \quad (3.11)$$

Здесь r_k — расстояние между пробным атомом и атомами k -й оболочки, n_k — число атомов этой оболочки, a — расстояние между ближайшими соседями решетки. Значения функции $F(\alpha a)$ определены на основании данных табл. 10 для кристаллической гцк-решетки и даны в табл. 12. Там же приведены эффективное число атомов $F(\alpha a) \exp(\alpha a)$, участвующих во взаимодействии с пробным атомом, и производная рассматриваемой функции

$$F'(\alpha a) = \frac{dF}{d(\alpha a)} = - \sum_k \frac{n_k r_k}{a} \exp(-\alpha r_k). \quad (3.12)$$

Отметим, что функция $F(\alpha a) \exp(\alpha a)$ стремится к 12 при больших αa , что означает участие во взаимодействии только ближайших соседей.

Таблица 12. Параметры гцк-кристалла в случае потенциала взаимодействия Морзе между атомами [44, 58]

αa	αR_e	$F(\alpha a)$	$-dF(\alpha a)/d(\alpha a)$	$F(\alpha a) \exp(\alpha a)$	$\varepsilon_{\text{sub}}/D$
2	3,03	3,87	6,47	28,6	21,3
3	3,57	0,910	1,17	18,3	12,2
4	4,31	0,274	0,311	14,9	8,94
5	5,17	0,0911	0,0975	13,5	7,52
6	6,10	0,0318	0,0330	12,8	6,84
7	7,06	0,0114	0,0116	12,5	6,47
8	8,03	0,00412	0,00417	12,3	6,29
9	9,02	0,001503	0,001514	12,2	6,18
10	10,01	$5,499 \times 10^{-4}$	$5,523 \times 10^{-4}$	12,1	6,11

Формула (3.11) связывает равновесное расстояние между атомами в двухатомной молекуле R_e и расстояние между ближайшими соседями a в кристалле. Эта связь может быть представлена в виде

$$\exp(\alpha R_e) = f(\alpha a) = \frac{F'(\alpha a)}{F'(2\alpha a)}, \quad (3.13)$$

и оптимальная удельная энергия связи кристалла

$$\frac{\varepsilon_{\text{sub}}}{D} = f(\alpha a) F(\alpha a) - \frac{1}{2} f^2(\alpha a) F(2\alpha a). \quad (3.14)$$

Эти параметры для кристаллической гцк-решетки даны в табл. 12.

Отметим, что в противоположность потенциалу взаимодействия Леннарда–Джонса в случае потенциала Морзе можно варьировать удельную энергию

связи атомов, изменяя свободный параметр α . В частности, удельная энергия связи для кристалла Леннарда–Джонса (формула (3.8)) $\varepsilon_{\text{sub}} = 8,61D$ реализуется при $\alpha a = 4,17$ для потенциала взаимодействия Морзе. Это отвечает $\alpha R_e = 4,46$, т.е. $a = 0,935R_e$. Как видно, кристалл Морзе при этом значении параметра Морзе оказывается более компактным, чем кристалл Леннарда–Джонса, а для отдельных слагаемых удельной энергии кристалла имеем

$$\varepsilon_{\text{nn}}(R_e) = 6D, \quad \varepsilon_{\text{mm}}(R_e) = 2,136D, \quad \varepsilon_{\text{str}} = 0,474D.$$

Вклады в полную энергию связи от взаимодействия ближайших соседей и энергии напряжения равны соответственно 25% и 5,5%, тогда как для кристалла Леннарда–Джонса они составляют 28% и 2,6%. Из этого сравнения можно заключить, что параметры кристалла зависят от вида потенциала взаимодействия атомов.

Если аппроксимировать потенциал взаимодействия атомов инертного газа потенциалом Морзе, чтобы получить удельную энергию сублимации кристалла и расстояние между ближайшими соседями в соответствии с данными табл. 5, то подходящий параметр Морзе $\alpha R_e = 8 \pm 1$. В этом случае вклад от взаимодействия ближайших соседей в полную энергию кристалла не превышает 10%. Таким образом, сравнивая параметры кристалла со структурой плотной упаковки и кристаллического инертного газа, можно заключить, что взаимодействие атомов в твердом инертном газе близко к короткодействующему.

3.4. Поверхностная энергия кристаллов Леннарда–Джонса и Морзе

Определим удельную поверхностную энергию кристаллической гцк-решетки для рассмотренных потенциалов взаимодействия. Такой кристалл имеет поверхности трех структур, как показано на рис. 6. Возьмем бесконечный гцк-кристалл и разделим его пополам плоскостью $\{100\}$ или $\{111\}$. Удельная поверхностная энергия равна потенциалу взаимодействия между этими частями, приходящемуся на единицу площади. Обозначим энергию взаимодействия для пробного атома со всеми атомами k -го слоя ε_k (этот атом находится в нулевом слое). Тогда удельная поверхностная энергия

$$\sigma = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{k\varepsilon_k}{s}, \quad (3.15)$$

где s — площадь, приходящаяся на один атом, и учитывается, что каждая связь относится к двум атомам. Из этой формулы в случае леннард-джонсовского потенциала взаимодействия для удельной поверхностной энергии кристалла имеем

$$\frac{\sigma}{D} = \frac{1}{s} \left(B_6 \frac{R_e^6}{a^6} - B_{12} \frac{R_e^{12}}{2a^{12}} \right), \quad (3.16)$$

где D — энергия диссоциации двухатомной молекулы, a — расстояние между ближайшими соседями, R_e — равновесное расстояние для двухатомной молекулы,

$$B_6 = \sum_{i,k} kn_{ik} \frac{a^6}{r_{ik}^6}, \quad B_{12} = \sum_{i,k} kn_{ik} \frac{a^{12}}{r_{ik}^{12}}. \quad (3.17)$$

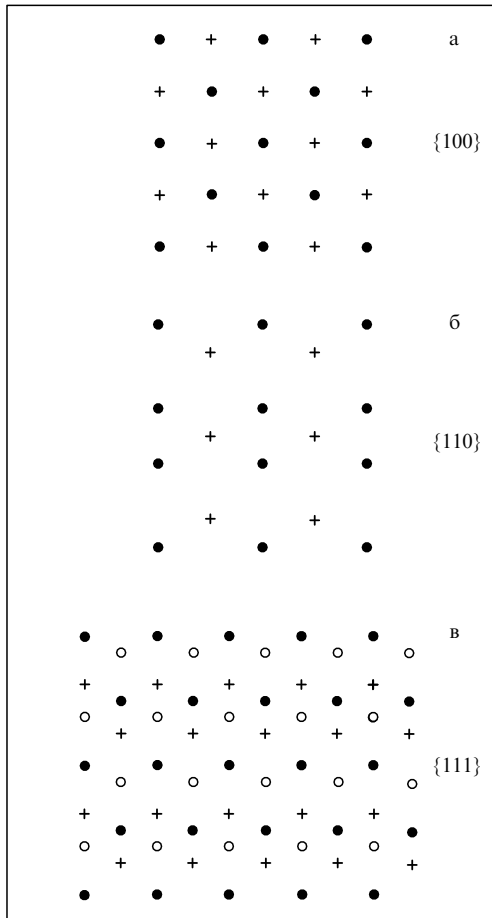


Рис. 6. Типы поверхностей для кристалла с гцк-решеткой, имеющих направления {100}, {110}, {111}. Кресты, свободные и заполненные кружки относятся к разным слоям.

Здесь r_{ik} — расстояние от пробного атома до i -го атома k -й оболочки, n_{ik} — число атомов.

Рассмотрим сначала поверхность {100}. Площадь, приходящаяся на атом, равна $s = a^2$, расстояние между соседними слоями составляет $a/\sqrt{2}$. Таблица 13 содержит числа атомов, для которых расстояние от пробного атома $r_{ik}^2 \leq 12$ и которые находятся в соответствующих слоях. Мы вычисляем сумму в формуле (3.17) до $r_{ik}^2 = 12$, а при $r_{ik}^2 > 12$ заменяем ее интегралом как для атомов первых четырех слоев, так и для атомов последующих слоев. Соответственно, суммы (3.17) представляются в

Таблица 13. Число атомов в соседних слоях для пробного атома для поверхности {100} гцк-кристалла [44, 58]

r_{ik}^2/a^2	1-й слой	2-й слой	3-й слой	4-й слой
1	4	—	—	—
2	—	1	—	—
3	8	4	—	—
4	—	4	—	—
5	4	—	4	—
6	—	4	—	—
7	8	8	8	—
8	—	—	—	1
9	8	—	4	4
10	—	4	—	4
11	—	—	8	—
12	—	8	—	4

виде суммы трех членов

$$B_6^{100} = 5,35 + 10a^6 \int_{r_0}^{\infty} \frac{2\pi\rho d\rho dz}{(\rho^2 + z^2)^3} + \sum_{k=5}^{\infty} ka^4 \int_{ka/\sqrt{2}}^{\infty} \frac{2\pi\rho d\rho}{(\rho^2 + k^2a^2)^3} = 5,39.$$

Здесь $r_0^2 = 13$. Подобным образом мы получаем $B_{12}^{100} = 4,06$.

Используем тот же метод для поверхности {111}. В таблице 14 приведено число ближайших атомов от пробного для этой поверхности. Получаем

$$B_6^{111} = 4,116 + \frac{10\pi}{\sqrt{3}} \frac{a^4}{r_0^4} + \frac{3\sqrt{3}\pi}{8k_0^2} = 4,44, \quad B_{12}^{111} = 3,07,$$

где $k_0 = 5$.

Выберем расстояние между ближайшими соседями

Таблица 14. Число атомов в соседних слоях для пробного атома для поверхности {111} кристалла с гцк-структурой [44, 58]

r_{ik}^2/a^2	1-й слой	2-й слой	3-й слой	4-й слой
1	3	—	—	—
2	3	—	—	—
3	6	3	—	—
4	—	3	—	—
5	6	6	—	—
6	3	—	1	—
7	6	6	6	—
8	—	3	—	—
9	3	6	6	—
10	6	—	—	—
11	6	3	6	3
12	—	6	3	3

на поверхности таким же, как и для кристалла Леннарда–Джонса, $a = 0,975R_e$. Тогда, учитывая, что для поверхности {100} площадь на атом составляет $s = a^2$ и что для поверхности {111} она равна $s = a^2\sqrt{3}/2$, из формулы (3.17) для удельной поверхностной энергии соответствующих слоев находим

$$\sigma_{100} = \frac{3,66D}{a^2}, \quad \sigma_{111} = \frac{3,59D}{a^2}. \tag{3.18}$$

В случае потенциала взаимодействия Морзе (3.10) между атомами удельные поверхностные энергии для кристалла с гцк-структурой даются формулами

$$\sigma = D \left[\exp(\alpha R_e) G(\alpha a) - \frac{1}{2} \exp(2\alpha R_e) G(2\alpha a) \right],$$

$$G(\alpha a) = \sum_{i,k} \frac{kn_{ik} \exp(-\alpha r_{ik})}{s}. \tag{3.19}$$

Здесь k — номер слоя, i — номер атома в этом слое, n_{ik} — число таких атомов, r_{ik} — расстояние от пробного атома до этих атомов, s — площадь, приходящаяся на один поверхностный атом. Запишем первые члены этого ряда для поверхностей {100} и {111}:

$$G_{100} = 4 \exp(-\alpha a) + 2 \exp(-\alpha a\sqrt{2}) + 16 \exp(-\alpha a\sqrt{3}) + 8 \exp(-2\alpha a) + 16 \exp(-2\alpha a\sqrt{5}),$$

$$G_{111} = 3 \exp(-\alpha a) + 3 \exp(-\alpha a\sqrt{2}) + 12 \exp(-\alpha a\sqrt{3}) + 6 \exp(-2\alpha a) + 18 \exp(-\alpha a\sqrt{5}),$$

причем первый член в каждом разложении соответствует короткодействующему взаимодействию, т.е. учитывает взаимодействие только с ближайшими соседями.

В таблице 15 приведены результаты численного расчета, причем сумма ограничена расстояниями $r_{ik}^2 \leq 12$. Чтобы оценить точность этой операции, когда мы пренебрегаем взаимодействием между пробным и далекими атомами, сравним вклад далеких атомов в сумму ΔG и вклад ближайших n_1 соседей пробного атома в первом слое, который составляет $G_{nn} = n_1 \exp(-\alpha a)$. Величина $n_1 = 4$ для плоскости $\{100\}$ и $n_1 = 3$ для плоскости $\{111\}$. В пределе $\alpha r_0 \gg 1$ имеем

$$\frac{\Delta G}{G_{nn}} = \frac{231}{\beta \alpha n_1} \exp(-2,6\alpha a)$$

для $r_0 = \sqrt{13}$. В частности, для $\alpha a = 3$ и поверхности $\{111\}$ это отношение равно 0,01. Поскольку мы ориентируемся на значения $\alpha a \geq 3$, далее пренебрегаем величиной ΔG .

Таблица 15. Параметры макроскопической кристаллической частицы с гцк-структурой решетки и потенциалом взаимодействия Морзе между атомами [44, 58]

αa	αR_e	G_{100}	G_{111}	g_{100}	g_{111}	A	$\delta_{\text{опт}}$
2	3,03	2,00	1,70	37,6	32,1	155	0,30
3	3,57	0,387	0,321	11,3	9,52	46,4	0,33
4	4,31	0,103	0,0832	5,53	4,57	22,4	0,35
5	5,17	0,0322	0,0255	3,64	2,94	14,5	0,39
6	6,10	0,0109	0,02850	2,85	2,28	11,3	0,41
7	7,06	0,02384	0,02296	2,48	1,95	9,69	0,43
8	8,03	0,02138	0,02106	2,25	1,74	8,71	0,45
10	10,01	0,03184	0,03139	2,08	1,59	7,96	0,48
12	12,00	0,04247	0,04186	2,02	1,52	7,66	0,49

Отсюда можно найти удельную поверхностную энергию, относящуюся к одному поверхностному атому:

$$g(\alpha a) = \exp(\alpha R_e) G(\alpha a) - \frac{1}{2} \exp(2\alpha R_e) G(2\alpha a),$$

$$\sigma(\alpha a) = \frac{Dg(\alpha a)}{s},$$

где s — площадь поверхности, приходящаяся на один атом.

Используем полученные результаты для нахождения поверхностной энергии кристаллов с гцк-структурой решетки. Такие кристаллические частицы образуют геометрическую фигуру с максимальной энергией связи атомов, которая имеет плоские грани с направлениями $\{111\}$ и $\{100\}$ (определение таких поверхностей дано на рис. 6). Тем самым данная фигура имеет 8 граней шестиугольников с направлением $\{111\}$ и 6 граней квадратов с направлением $\{100\}$. Такая фигура представлена на рис. 7 [59]. Удобно ввести полную энергию связи атомов (2.8), которая равна [42]

$$E = \varepsilon_{\text{sub}} n - A n^{2/3}, \quad (3.20)$$

где n — полное число атомов, ε_{sub} — энергия связи на атом для макроскопической системы, A — удельная поверхностная энергия. Оптимальная форма кристаллической частицы, представленная на рис. 7, характеризуется максимальной энергией связи и, следовательно,

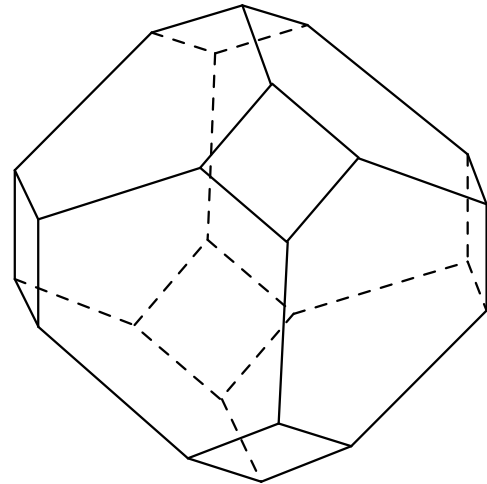


Рис. 7. Оптимальная заполненная геометрическая фигура для связанных атомов, образующих гцк-структуру [59].

минимальной поверхностной энергией при заданном числе n атомов. В случае короткодействующего взаимодействия атомов оптимальной фигурой частицы является тетракайдекаэдрон [60] с 6-ю гранями квадратами и 8-ю правильными шестиугольниками. Удельная поверхностная энергия в этом случае равна $A = 7,56$ [46, 61]. Строя фигуру, представленную на рис. 7, в общем случае [59] мы характеризуем ее форму параметром

$$\delta = \frac{l_6}{l_4 + l_6}, \quad (3.21)$$

где l_4 — длина общей стороны поверхностного квадрата и шестиугольника, l_6 — длина других сторон шестиугольника. Такая геометрическая фигура (см. рис. 7) реализуется при условии $0 < \delta < 1$ [59]. Таблица 15 содержит оптимальные значения параметров δ и A для рассматриваемой частицы с потенциалом взаимодействия Морзе между атомами [58]. Отметим, что связь расстояния между ближайшими соседями a с равновесным расстоянием между атомами R_e для двухатомной молекулы дается в табл. 12 в соответствии с формулой (3.13). Как видно, уменьшение параметра Морзе, которое ведет к возрастанию роли взаимодействия ближайших соседей, сопровождается увеличением асимметрии частицы и ростом ее поверхностной энергии. Для кристаллической частицы с леннард-джонсовским потенциалом взаимодействия между атомами $\delta = 0,3$, $A = 15,1$ [44]. Как видно, удельная поверхностная энергия для потенциала Леннарда – Джонса вдвое больше, чем при короткодействующем взаимодействии атомов.

Мы определяем поверхностную энергию кристалла, т.е. энергию на единицу площади, как удельную энергию, которая затрачивается при разделении кристалла на две части. При этом пренебрегаем давлением равновесного пара над образующейся поверхностью, поскольку оно относительно мало для рассматриваемых кристаллов, и поэтому поверхностное натяжение является удельной энергией разрыва связей между атомами, принадлежащими различным частям поверхности раздела. Определим эту величину для короткодействующего взаимодействия атомов в кристалле. Согласно данным табл. 15 $g_{100} = 2$ для поверхности $\{100\}$ и $g_{111} = 3/2$ для поверхно-

сти {111}. Поскольку площадь поверхности на один атом равна a^2 для поверхности {100} и $a^2\sqrt{3}/2$ для поверхности {111}, поверхностное натяжение в этих направлениях составляет

$$\sigma_{100} = \frac{2D}{a^2}, \quad \sigma_{111} = \frac{D\sqrt{3}}{a^2}. \quad (3.22)$$

В рассматриваемом случае расстояние между ближайшими соседями a совпадает с равновесным расстоянием R_e для двухатомной молекулы.

В соответствии с формулами (3.22) поверхностное натяжение кристалла гцк-структуры для случайного направления поверхности

$$\sigma_{fcc} = \frac{1,9D}{a^2} \quad (3.23)$$

с точностью примерно 10%. Это приблизительно вдвое меньше, чем в случае кристалла Леннарда–Джонса, когда поверхностное натяжение дается формулой (3.18).

В заключение данного раздела отметим, что использование рассмотренных моделей представляет интерес в двух отношениях. Во-первых, сравнение результатов этих моделей с параметрами реальных систем дает возможность выбрать модель, описывающую реальную систему. В частности, модель системы с короткодействующим взаимодействием атомов подходит для описания конденсированных инертных газов в противоположность распространенной точке зрения, что леннард-джонсовский потенциал взаимодействия атомов описывает плотные и конденсированные инертные газы. Во-вторых, использование законов скейлинга позволяет глубже понять природу рассматриваемой системы и может дать дополнительные параметры моделей. Это будет продемонстрировано при анализе моделей для жидкого состояния инертных газов.

4. Фазовые переходы в плотных системах частиц

4.1. Фазовый переход твердое тело – жидкость для инертных газов

Рассмотрим фазовый переход твердое тело – жидкость для системы связанных атомов с короткодействующим взаимодействием и сформулируем простую модель этого явления на основе параметров инертных газов. Жидкое состояние [62–66] отличается от твердого присутствием пустот внутри системы. В силу короткодействующего характера взаимодействия атомов в конденсированных инертных газах фазовый переход в них может быть проанализирован на основе модели решеточного газа [67–69], согласно которой атомы располагаются в узлах кристаллической решетки и только соседние атомы этой решетки взаимодействуют. Если число узлов N решетки велико по сравнению с числом атомов n , могут реализоваться два предельных распределения, которые при $n \rightarrow \infty$ соответствуют двум фазовым состояниям — порядка и беспорядка (рис. 8). В первом случае атомы образуют компактную структуру, так что каждый атом имеет практически максимально возможное число ближайших соседей (мы обозначаем q число ближайших соседей для внутреннего узла). Обозначив ε энергию притяжения двух соседних атомов, получим величину $q\varepsilon n/2$ для полной энергии связи атомов в

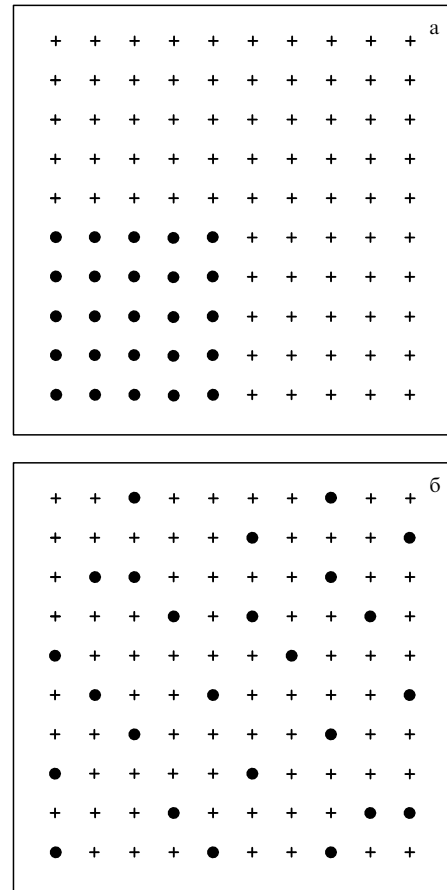


Рис. 8. Распределение атомов по узлам для модели решеточного газа: (а) состояние порядка (твердое состояние); (б) состояние беспорядка (жидкое состояние). Крестики указывают положения узлов, а кружки отвечают положениям атомов.

состоянии порядка. Концентрация атомов для данной решетки $c = n/N$. Следуя приближению Брэгга–Вильямса [67–70], будем считать одинаковой энергию связи атомов для разных случайных распределений атомов по узлам. Эта энергия равна $acq\varepsilon n/2$, где численный фактор $a \sim 1$, и энергия возбуждения состояния беспорядка равна $\varepsilon nq(1 - ac)/2$.

Энтропия состояния беспорядка, когда атомы распределены по узлам случайным образом,

$$S = \ln \frac{N!}{n!(N - n)!} = -N[c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)]. \quad (4.1)$$

Мы использовали формулу Стирлинга и условие $N, n \gg 1$. В результате получим для свободной энергии $F_d(T)$ состояния беспорядка, если свободная энергия состояния порядка $F_0 = 0$,

$$F_d = E - TS = \frac{\varepsilon}{2} qn(1 - ac) + TN [c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)]. \quad (4.2)$$

Отсюда находим температуру фазового перехода T_* , учитывая, что условие фазового перехода имеет вид $F_d = 0$:

$$T_* = \frac{\varepsilon}{2} \frac{q(1 - ac)}{\ln(1/c) + (1 - 1/c) \ln[1/(1 - c)]}. \quad (4.3)$$

При $T_* \ll \varepsilon$ фазовый переход возможен при определенных параметрах данной модели, в частности, при определенной концентрации атомов в данной решетке.

Несмотря на грубость модели, она позволяет убедиться, что существование фазового перехода порядок – беспорядок или твердое тело – жидкость проблематично для системы взаимодействующих атомных частиц. Следовательно, сам факт существования фазового перехода дает дополнительную информацию о системе. Используем этот факт для конденсированных инертных газов, рассматривая их как системы с короткодействующим взаимодействием атомов и учитывая, что жидкое состояние отличается от твердого присутствием пустот внутри системы [43]. Приготовим жидкое состояние данной системы из твердого следующим способом [71, 72]. Возьмем кристалл, состоящий из n атомов и v вакансий. Такая система релаксирует в течение малого времени, сравнимого с характерным временем τ_{rel} перемещения атомов на расстояние порядка расстояния между ближайшими соседями. Эта релаксация ведет к сжатию системы и увеличению ее внутренней энергии. Через относительно большое время τ_v пустоты достигают поверхности системы и исчезают или же новые пустоты проникают внутрь системы с поверхности. Мы рассматриваем данную систему в интервале времен

$$\tau_{rel} \ll t \ll \tau_v, \quad (4.4)$$

когда число пустот внутри системы меняется слабо. Итак, мы характеризуем систему температурой T , которая связана с кинетической энергией атомов, и числом пустот v внутри нее. Если система имеет два фазовых состояния, как в случае конденсированных инертных газов, то зависимость логарифма статистической суммы от числа пустот имеет вид, как это показано на рис. 9. Максимумы этой функции отвечают твердому и жидкому состояниям соответственно.

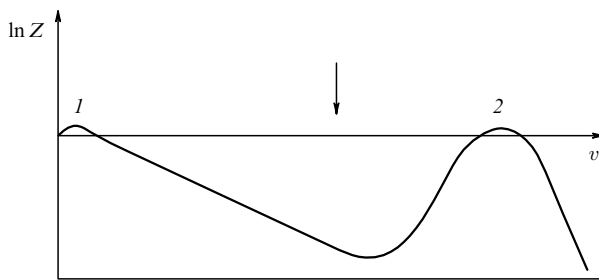


Рис. 9. Зависимость логарифма статистической суммы для системы связанных атомов с парным взаимодействием от числа внутренних пустот. Группа состояний 1 соответствует твердому агрегатному состоянию, группа состояний 2 — жидкому, стрелка указывает начало взаимодействия пустот [72, 73].

В таблице 16 приведены параметры конденсированных инертных газов, которые следуют из данных табл. 5 и вида кривой на рис. 9 для логарифма статистической суммы: v_{sol} — число вакансий для твердого состояния, v_{liq} — число пустот для жидкого состояния в точке плавления, g_v — статистический вес отдельной пустоты, v_{min} — число пустот, при котором статистическая сумма системы Z имеет минимум, U — уменьшение энергии образования одной пустоты при данном числе пустот;

Таблица 16. Параметры твердого и жидкого состояний конденсированных инертных газов [44, 71, 72]

Параметр	Ne	Ar	Kr	Xe	Среднее
$v_{sol}/n, 10^{-5}$	3,1	1,5	1,3	1,4	$1,9 \pm 0,8$
n/v_{liq}	3,14	3,12	3,11	3,12	$3,12 \pm 0,01$
g	64	71	73	77	71 ± 5
$U(v_{liq}/n)/D$	3,10	3,41	3,44	3,35	$3,32 \pm 0,15$
$U(v_{min}/n)/D$	1,20	1,32	1,35	1,30	$1,29 \pm 0,06$
$-\ln Z(v_{min}/n)/n$	0,37	0,39	0,40	0,40	$0,39 \pm 0,01$
γ_{liq}	2,90	2,91	2,92	2,91	$2,91 \pm 0,01$
ρ_{ex}/ρ_{liq}	0,879	0,866	0,876	0,871	$0,873 \pm 0,006$
$\Delta H_{rel}/D$	0,49	0,47	0,48	0,48	$0,48 \pm 0,01$
$\sigma R_c^2/D$	0,76	0,77	0,76	0,79	$0,78 \pm 0,01$

мы рассматриваем эту величину как эффективный потенциал взаимодействия пустот. Действительно, энергия, затрачиваемая на образование отдельной пустоты, равна $\varepsilon_{sub} - U(v/n)$, где ε_{sub} — удельная энергия сублимации твердого тела или энергия образования одной вакансии в твердом теле. Определяя отдельную пустоту как результат развития вакансии, образованной в кристаллической решетке, мы приводим параметры кристалла с вакансиями, который образуется в начальный момент и затем релаксирует к жидкому состоянию. В таблице 16 γ_{liq} — среднее число ближайших соседей пробного атома, которые затем удаляются при создании жидкого состояния, ρ_{ex} — плотность системы в начальный момент времени, ρ_{liq} — плотность жидкого состояния, ΔH_{rel} — энергия, приходящаяся на один атом, которая выделяется при релаксации. Эти данные добавляются к модели жидкого состояния системы, и мы относим эти параметры к макроскопической системе классических связанных атомов с короткодействующим взаимодействием.

Рассматриваемый микроскопический подход дает метод анализа конфигурационных возбуждений в системе связанных атомов и позволяет построить агрегатные состояния системы из таких конфигурационных возбуждений. Эта операция для кластеров, где агрегатные состояния могут сосуществовать, дает дополнительную информацию о системе в переходной области, которая полезна для анализа таких систем [74].

Таким образом, простая модель позволяет описать характер процесса плавления для макроскопической системы атомов с короткодействующим взаимодействием, т.е. если во взаимодействии участвуют только ближайшие соседи. Эта схема рассматривает плавление как конфигурационное возбуждение атомной системы и моделирует такие возбуждения как образование пустот внутри системы после удаления внутренних атомов из кристалла и релаксации полученной системы. Отсутствие равновесия по отношению к числу пустот дает возможность непрерывно менять число пустот и таким способом перейти от твердого к жидкому состоянию системы атомов. Конденсированные инертные газы — реальная система связанных атомов с короткодействующим взаимодействием, так что термодинамические параметры их твердого и жидкого состояний в тройной точке являются параметрами для микроскопического описания процесса плавления и конфигурационного возбуждения рассматриваемой системы.

Конечно, данная модель не описывает всего разнообразия свойств жидкого состояния [57, 62–66, 75], но

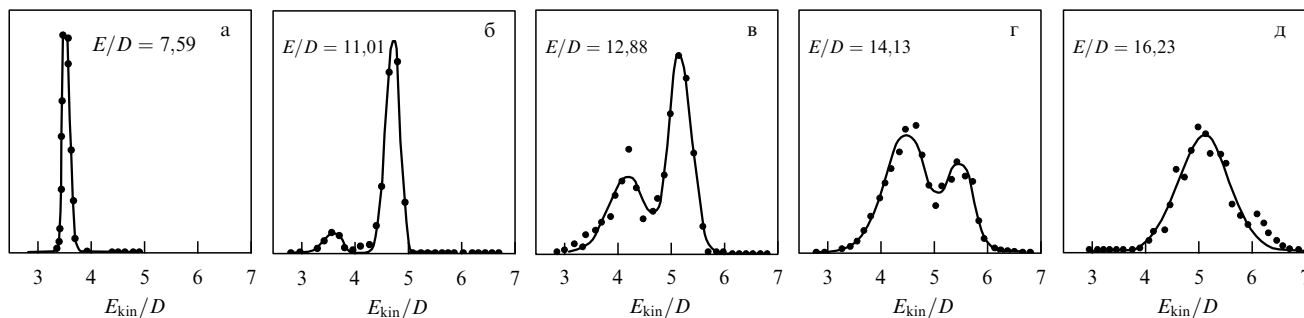


Рис. 10. Функция распределения для полной кинетической энергии атомов в кластере, состоящем из 13 атомов с леннард-джонсовским потенциалом взаимодействия между ними [80]. E — энергия возбуждения кластера, E_{kin} — полная кинетическая энергия атомов.

она помогает понять микроскопическую структуру жидкости. В рамках микроскопического описания мы представляем жидкое состояние системы взаимодействующих атомов как группу возбужденных состояний вблизи второго максимума кривой на рис. 9 при условии (4.4), согласно которому время наблюдения мало по сравнению со временем жизни возбужденного состояния с данным числом пустот внутри системы (мы рассматриваем конфигурационное возбуждение системы). Это время жизни связано с переносом пустот изнутри на поверхность системы или наоборот. Большие времена соответствуют переходу твердое тело — жидкость и жидкость — твердое тело, что приводит к распаду перегретого твердого тела или переохлажденной жидкости. Пока мы пренебрегаем этими переходами, можно считать твердое и жидкое агрегатные состояния независимыми термодинамическими состояниями [76, 77]. Тем самым можно продолжить жидкое состояние в сторону низких температур, а твердое — в сторону высоких [76, 77] в широкой области параметров, включая такие, где существование данного состояния термодинамически невыгодно.

Таким образом, скейлинг-анализ фазового перехода твердое тело — жидкость для конденсированных инертных газов вместе с общим характером этого явления позволяет описать природу фазового перехода с использованием численных параметров. Действительно, из данных табл. 5 следует, что механическая работа за счет расширения при фазовом переходе относительно мала, т.е. фазовый переход твердое тело — жидкость определяется только конфигурационным возбуждением конденсированных инертных газов. Степень конфигурационного возбуждения характеризуется пустым пространством внутри системы — пустотами. В рамках такого рассмотрения жидкое состояние включает в себя группу состояний с различными энергиями конфигурационного возбуждения, для которых свободная энергия близка к соответствующей минимальной свободной энергии (см. рис. 9). Таким способом можно понять природу фазового перехода. Конечно, эта картина относится к системам с короткодействующим взаимодействием атомов и не отражает всех особенностей фазовых переходов [28, 78, 79].

4.2. Фазовый переход в кластерах

Фазовый переход твердое тело — жидкость описывается в рамках классической термодинамики, а представленная выше статистическая модель позволяет понять, что такое агрегатное состояние с микроскопической точки зрения. Со временем исследование этого явления при-

вело к новым методам и новым объектам. Наибольший прогресс достигнут при исследовании фазового перехода в кластерах методами компьютерного моделирования, поскольку кластер, как система из конечного числа связанных атомов, лучше подходит для компьютерного анализа, чем макроскопическая система. Далее, фазовый переход — коллективное явление, в котором принимают участие много атомов, и численные компьютерные методы способны это учесть в противоположность аналитическим методам, основанным на одночастичном приближении. К этому добавим, что кластеры являются удобной моделью для макроскопических систем. Ниже мы кратко опишем состояние исследованной фазового перехода в кластерах.

Новое свойство фазового перехода в кластерах по сравнению с макроскопическими системами — сосуществование жидкого и твердого состояний [80–87]. На рисунке 10 представлено распределение по полным кинетическим энергиям атомов для леннард-джонсовского кластера, состоящего из 13 атомов. Этот кластер имеет структуру икосаэдра [88], приведенного на рис. 11 [89]. Возбужденное жидкое состояние кластера образуется в результате перехода атома из заполненной оболочки на поверхность кластера. Сосуществование фаз означает, что определенную часть времени кластер находится в твердом состоянии, а другую часть — в жидком.

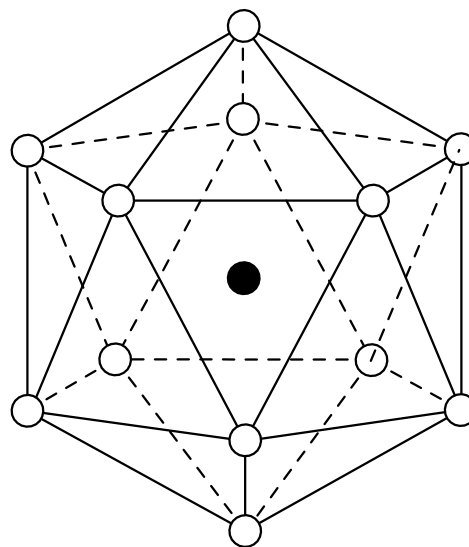


Рис. 11. Кластер со структурой икосаэдра, состоящий из 13 атомов [89].

Существенно, что плавление кластера сопровождается изменением определенных корреляций в нем, которые анализируются одновременно с движением атомов. Эти корреляции используются как характеристики фазового перехода при компьютерном моделировании, что позволяет надежно фиксировать фазовый переход в кластере. Фазовый переход в кластерах сложнее, чем в макроскопических системах, и калорические кривые, т.е. температурные зависимости для текущей внутренней энергии кластера, позволяют выделить несколько типов фазовых переходов, относящихся к разным оболочкам кластера (см., например, [86]). По мере того как число атомов в кластере увеличивается и он преобразуется в макроскопическую систему, остается только два типа фазовых переходов, относящихся к внутренним и поверхностным атомам. При рассмотрении плавления макроскопических систем мы сосредотачиваем внимание только на объемном фазовом переходе, в котором участвуют внутренние атомы.

Образование жидкого агрегатного состояния связано с конфигурационным возбуждением системы, которое в случае макроскопической системы состоит в образовании пустот и вакансий внутри последней. Можно анализировать конфигурационное возбуждение системы исходя из свойств ее электронной энергии. Мы рассматриваем процессы без изменения электронного состояния системы, т.е. атомы движутся по одной поверхности электронной энергии, или, как ее называют для кластеров, по одному электронному ландшафту. Особенность электронного ландшафта кластеров была понята еще на первой стадии их компьютерного моделирования. Основываясь на монотонной зависимости электронной энергии, можно было бы использовать простой метод для численного нахождения оптимальной конфигурации атомов кластера, отвечающей их наибольшей энергии связи, если, стартуя с произвольной конфигурации атомов, перемещать их так, что энергия связи атомов увеличивается. Можно ожидать нахождения глобального минимума электронной энергии таким способом.

Однако первые же расчеты показали, что такая схема не реализуется, поскольку имеется много локальных минимумов электронной энергии. Например, анализ леннард-джонсовского кластера, состоящего из 13 атомов, показал, что его электронная энергия имеет 988 локальных минимумов [90]. Более детальный анализ этой системы [91] приводит к 1478 локальным минимумам и 17357 седловым точкам в этом кластере. Число локальных минимумов растет экспоненциально с увеличением числа атомов в кластере [92]. Поэтому эволюция системы связанных атомов в результате ее движения вдоль поверхности электронной энергии определяется прохождением через седловые точки и локальные минимумы этой поверхности [92, 93].

Так как поверхность электронной энергии имеет много локальных минимумов и переходы между ними обусловлены прохождением через седловые точки, специальный математический формализм развит для анализа эволюции системы вдоль электронного ландшафта. Рисунок 12 показывает приближение графов [94, 95], которое упрощает анализ эволюции кластера вдоль электронного ландшафта. На рисунке 13 [95] приведен пример перехода между двумя минимумами электронной энергии. На этом рисунке представлен оптимальный путь перехода между нижними минимумами электрон-

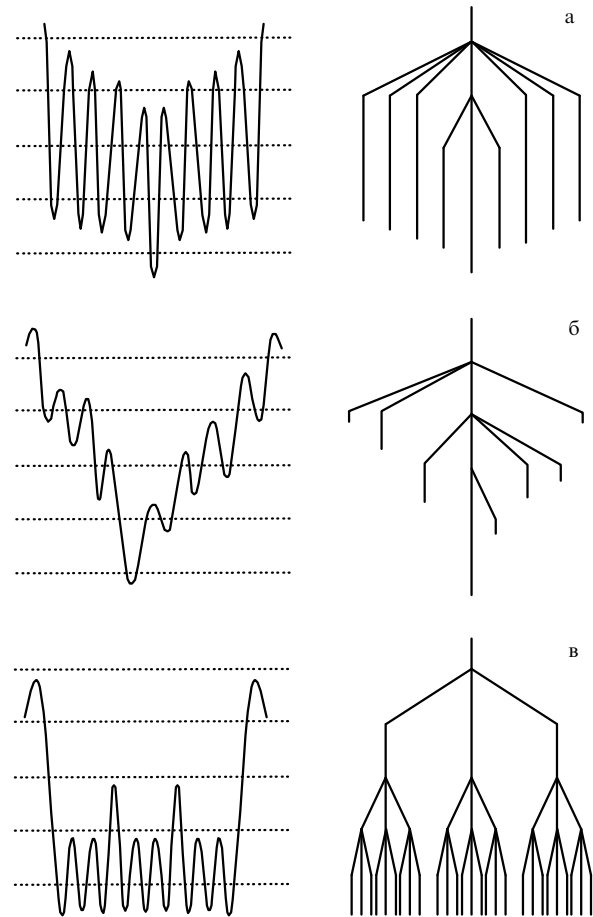


Рис. 12. Построение графов на основе минимумов и седловых точек поверхности электронной энергии как функции обобщенной координаты. Эти графы включают принципиальную информацию о свойствах электронного ландшафта [95].

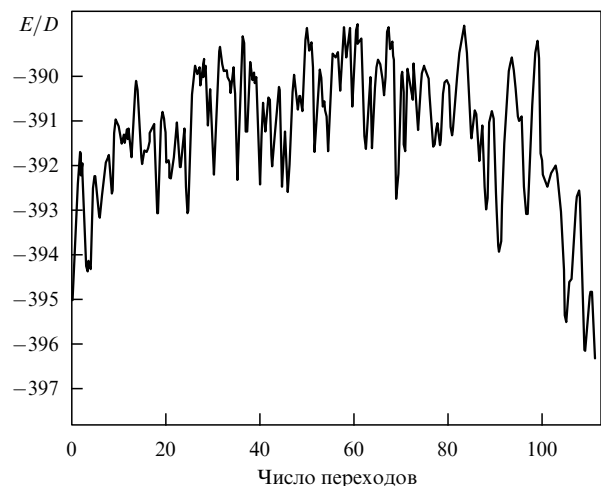


Рис. 13. Кратчайший путь для перехода между вторым минимумом электронной энергии и глобальным минимумом для кластера, состоящего из 75 атомов с потенциалом взаимодействия Леннарда-Джонса. При этом переходе кластер проходит через 65 локальных минимумов электронного ландшафта [89].

ной энергии для леннард-джонсовского кластера, состоящего из 75 атомов. Переходя между этими минимумами, кластер проходит через много локальных

минимумов и седловых точек электронного ландшафта. Эти примеры демонстрируют общий характер переходов в кластерах, который состоит в преодолении барьеров, каковыми являются седловые точки электронного ландшафта, т.е. эволюция кластеров может быть рассмотрена на языке так называемой динамики пересекаемых седел (saddle-crossing dynamics) [96].

К этому добавим, что приведенный анализ вскрывает природу жидкого состояния системы связанных атомов, поскольку оно образуется в результате конфигурационного возбуждения твердого. Благодаря седловым точкам электронного ландшафта атомы заперты между его барьерами в течение долгого времени, и это объясняет ближний порядок, имеющий место в жидкостях. Таким образом, компьютерное моделирование фазовых переходов в кластерах совершенствуется, позволяя глубже понять это явление и определять числовые параметры, относящиеся к термодинамическим параметрам определенных кластеров.

4.3. Жидкое состояние системы частиц с парным потенциалом взаимодействия

Образование жидкого состояния системы взаимодействующих частиц определяется коллективными явлениями в этой системе. Жидкое состояние может быть описано различными моделями [62–66] в зависимости от рассматриваемых свойств. Ранее (см. раздел 2.4) мы проанализировали систему взаимодействующих частиц в жидком состоянии как результат образования вакансий в узлах кристаллической решетки, и эта модель дала правильное соотношение между удельной энергией плавления и скачком плотности при фазовом переходе. Конечно, эта модель не способна описать структуру жидкого состояния.

Более реалистичная модель предыдущего раздела (см. раздел 4.1) рассматривает жидкое состояние как смесь взаимодействующих атомов и свободных пустот. Параметры каждой пустоты изменяются в процессе ее эволюции, но все пустоты считаются одинаковыми в среднем. В рамках этого метода мы характеризуем отдельную пустоту средним объемом, энергией образования и статистическим весом. Образование пустот увеличивает объем, доступный для классического движения атомов, и это учитывается статистическим весом пустот. Хотя пустоты независимы в среднем, их параметры зависят от относительного числа пустот, причем мы определяем отдельную пустоту строго как результат релаксации одной вакансии. В этом случае на основе параметров жидкого состояния инертных газов и из самого факта существования жидкого состояния мы восстанавливаем параметры пустот (см. табл. 15), и это подтверждает рассматриваемую структуру жидкого состояния инертных газов. Еще один пример приведен на рис. 14 в виде калорических кривых для аргона, т.е. температурных зависимостей для внутренней энергии твердого и жидкого агрегатных состояний. Как видно, переохлажденная жидкость существует при температурах выше критической T_* , при которой максимум свободной энергии, соответствующий жидкому состоянию, пропадает.

Теперь используем данную модель для определения поверхностного натяжения жидкости σ , которое вводится как удельная энергия, затрачиваемая на образование единицы поверхности при разрезании жидкой

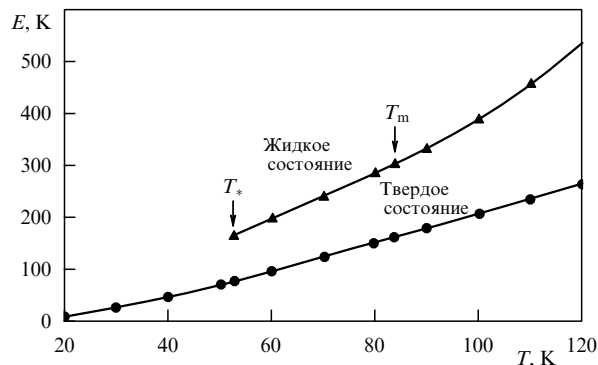


Рис. 14. Калорические кривые для аргона — температурные зависимости внутренней энергии агрегатных состояний.

частицы [89, 90]. Тогда эта энергия тратится на разрыв связей между атомами, которые принадлежат разным частям разрезаемой частицы, а также на разрушение пустот, находящихся на плоскости разреза. Считая атомы конденсированной системы распределенными случайным образом, для поверхностного натяжения, согласно формуле (3.23), имеем

$$\sigma = \frac{1,9D}{a^2} \frac{q}{12} - \frac{\varepsilon_v}{2a_v^2} = \frac{1}{2a^2} \left[3,2D - \varepsilon_v \left(\frac{v}{n} \right)^{2/3} \right]. \quad (4.5)$$

Здесь a — среднее расстояние между атомами (ближайшими соседями), a_v — та же величина для пустот: $a_v = a(n/v)^{1/3}$, ε_v — энергия образования пустоты, n , v — числа атомов и пустот, q — число ближайших атомов внутреннего атома для жидкого состояния (см. табл. 6), а величина $q/12$ учитывает уменьшение числа связей для внутреннего атома. В таблице 16 используем формулу (4.5) с $a = R_c(\rho_0/\rho_{\text{liq}})^{1/3}$, причем параметры взяты из табл. 5. Разность измеренных значений для поверхностного натяжения, приведенных в табл. 6 и рассчитанных данным методом, свидетельствует о точности рассматриваемого метода в 20–40%. Формула (4.5) может быть использована для нахождения критических параметров, если критическую точку определить так, что поверхностное натяжение в ней равно нулю [89–91].

4.4. Система частиц с отталкиванием

Ранее мы имели дело с конденсированной системой взаимодействующих атомов, когда твердое состояние или состояние порядка определяется притяжением соседних атомов. Теперь мы рассмотрим случай высокого внешнего давления, так что при характерном расстоянии между ближайшими атомами они расталкиваются (см. рис. 1). Это отвечает высокому внешнему давлению, удовлетворяющему критерию

$$p \gg p_0.$$

Мы берем область высоких давлений по сравнению с рассмотренными в разделе 2. Будем аппроксимировать потенциал взаимодействия двух ближайших атомов $U(R)$ в области расстояний R между ними, ответственной за фазовый переход, формулой

$$U(R) = \frac{A}{R^k}. \quad (4.6)$$

Тогда единица длины

$$d = \left(\frac{A}{T}\right)^{1/k}, \quad (4.7)$$

где T — температура на линии плавления. Вводя давление p , скачок удельного объема при плавлении ΔV и плотность твердого состояния ρ_{sol} на линии плавления, получаем закон скейлинга на линии плавления [101]:

$$p \sim \frac{T}{d^3}, \quad \Delta V \sim d^3, \quad \rho_{\text{sol}} \sim \frac{1}{V} \sim \frac{1}{d^3}. \quad (4.8)$$

Отметим, что согласно данным табл. 5 механическая работа в результате плавления $p_{\text{tr}}\Delta V_{\text{tr}}$ вблизи тройной точки (p_{tr} — давление в тройной точке, ΔV_{tr} — скачок удельного объема в тройной точке) отличается от изменения энтальпии при плавлении ΔH_{fus} почти на четыре порядка величины. В случае системы частиц с отталкиванием эти величины сравнимы, и данная система поддерживается внешним давлением, которое заставляет частицы находиться в ограниченном объеме. Тогда в зависимости от параметров частицы имеют случайное распределение или распределение порядка, которые отвечают жидкой или твердой фазе рассматриваемой системы.

Таблица 17 содержит параметры на линии плавления для системы частиц с отталкиванием согласно формуле (4.6) для разных k . В этой таблице p , T — давление и температура на линии плавления, ΔV , ΔS — скачки удельного объема и энтропии при плавлении, N_{sol} , N_{liq} — плотности частиц для твердого и жидкого состояний на линии плавления, которые приведены к плотности частиц структуры плотной упаковки $\sqrt{2}/d^3$. Согласно этим данным механическая работа при плавлении $p\Delta V$ сравнима с теплотой плавления или энтальпией плавления $\Delta H_{\text{fus}} = T\Delta S$. Однако в пределе $k \rightarrow \infty$ плавление становится обратимым процессом, так что энергия плавления компенсируется энергией, выделяемой при расширении системы.

Таблица 17. Параметры на линии плавления для фазового перехода между плотным и разреженным агрегатными состояниями системы частиц с отталкиванием на основе потенциала взаимодействия (4.6) [100, 101]. Здесь V_d , V_r — объем, приходящийся на один атом, для плотного и разреженного агрегатных состояний соответственно, $\Delta V = V_d - V_r$ и ΔS — скачки удельного объема и энтропии на атом при плавлении

k	4	6	6	12	∞
$T/(pV_d)$	0,011	0,026	0,036	0,053	0,091
$V_d\sqrt{2}/d^3$	0,254	0,641	1,030	1,185	1,359
$V_r\sqrt{2}/d^3$	0,255	0,649	1,060	1,230	1,499
$\Delta V/V_d$	0,005	0,013	0,030	0,038	0,103
$p\Delta V/T$	0,45	0,50	0,63	0,72	1,16
ΔS	0,80	0,75	0,84	0,90	1,16

Из данных табл. 17 следует, что параметр $T/(pV)$ мал в случае резко меняющегося отталкивательного потенциала взаимодействия между атомами. Ниже мы используем этот факт, чтобы установить связь между давлением и расстоянием между ближайшими соседями для данного агрегатного состояния системы отталкиваю-

щихся атомов, если мы характеризуем это состояние средним числом ближайших соседей q для внутренних атомов. Используем уравнение состояния для этой атомной системы, которое основано на теореме вириала и имеет следующий вид [24, 28]:

$$T = pV - \frac{k}{3} \bar{U}, \quad (4.9)$$

где V — объем, приходящийся на один атом, \bar{U} — средний потенциал взаимодействия на один атом. В приближении среднего поля имеем

$$V = \frac{a^3}{\sqrt{2}} \frac{12}{q}, \quad \bar{U} = \frac{q}{2} U(a). \quad (4.10)$$

Здесь a — расстояние между ближайшими соседями, парный потенциал взаимодействия $U(a)$ дается формулой (4.6). В предельном случае $pV \gg T$ согласно уравнению (4.10) давление

$$p = 2\sqrt{2}k \left(\frac{q}{12}\right)^2 \frac{U(a)}{a^3}. \quad (4.11)$$

Покажем справедливость формулы (4.11) в случае, когда атомы образуют кристаллическую решетку плотной упаковки. Проведем плоскость, параллельную одной из плоскостей симметрии этой решетки, так что давление представляет собой силу, которая приходится на единицу площади поверхности и действует между атомами, оказавшимися с разных сторон от секущей плоскости. Поэтому давление

$$p = \frac{mf_x}{s} = \frac{mf \cos \theta}{s}, \quad (4.12)$$

где m — число ближайших соседей для пробного поверхностного атома, находящихся по другую сторону от разделяющей плоскости, s — площадь поверхности, приходящаяся на один атом, f_x — проекция силы на направление, перпендикулярное к секущей плоскости, f — сила, θ — угол между линией, соединяющей взаимодействующие атомы, и перпендикуляром к секущей плоскости. Отсюда для секущей плоскости направления $\{100\}$ ($m = 4$, $s = a^2$, $\cos \theta = 1/\sqrt{2}$) имеем

$$p = \frac{4f(a)}{\sqrt{2}a^2} = \frac{2\sqrt{2}}{a^2} \left| \frac{dU(a)}{da} \right| = \frac{2\sqrt{2}}{a^3} kU(a). \quad (4.13a)$$

В случае направления $\{111\}$ секущей плоскости получим ($m = 3$, $s = \sqrt{3}a^2/2$, $\cos \theta = \sqrt{2}/3$)

$$p = \frac{3f(a)}{\sqrt{3}a^2/2} \sqrt{\frac{2}{3}} = \frac{2\sqrt{2}}{a^2} \left| \frac{dU(a)}{da} \right| = \frac{2\sqrt{2}}{a^3} kU(a), \quad (4.13b)$$

т.е. давление такое же, как и в предыдущем случае, и совпадает с определенным по формуле (4.11) для $q = 12$.

4.5. Фазовый переход в системе твердых сфер

Рассмотрим предельный случай $k \rightarrow \infty$, который отвечает модели твердых сфер для взаимодействия атомных частиц. В этой модели взаимодействие частиц определяется их контактом, что упрощает анализ, и относительный объем, в котором частица сильно взаимодействует с окружающими частицами, мал по сравнению со свободным объемом, приходящимся на одну частицу. Атомы такой системы можно моделировать твердыми сферическими частицами. Удобно характеризовать состояние

системы частиц параметром упаковки φ , определяемым как

$$\varphi = \frac{4\pi}{3} r^3 N, \quad (4.14)$$

где $r = d/2$ — радиус частицы, N — плотность частиц. Очевидно, максимум этой величины соответствует кристаллической структуре плотной упаковки (гранцентрированной кубической или гексагональной структуре), когда каждая частица-шар касается 12 ближайших соседей, и этот параметр

$$\varphi_{\text{cr}} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0,7405. \quad (4.15)$$

Компьютерное моделирование при высоких давлениях приводит к следующему значению параметра упаковки [102–104]:

$$\varphi_d = 0,644 \pm 0,005. \quad (4.16)$$

Параметр упаковки при низких температурах и высоких давлениях ведет себя как $\varphi_d - \varphi \sim 1/p$ [105]. Приблизительно тот же результат следует из простых экспериментов [106–108] по заполнению контейнера твердыми шарами. На рисунке 15 приведен измеренный параметр упаковки при заполнении контейнера объемом V стальными шарами. Имеется два способа осуществить эту операцию. В первом шары остаются в своих первоначальных положениях, и такой характер заполнения называется рыхлой случайной упаковкой шаров [109]. Во втором случае контейнер встряхивается и шары образуют более компактную конфигурацию. Это может быть улучшено добавлением жидкого масла в контейнер, и такое распределение шаров называется плотной случайной упаковкой или плотной случайной конфигурацией шаров [109]. Очевидно, для нахождения параметра упаковки макроскопической системы необходимо выбрать объем контейнера V предельно большим, поскольку только при таком условии мы можем пренебречь поверхностными эффектами. Однако можно использовать несколько контейнеров конечных размеров и экстраполировать параметр упаковки к бесконечному размеру.

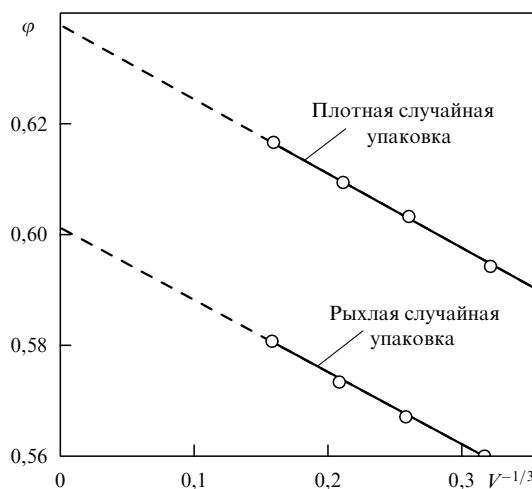


Рис. 15. Зависимость параметра упаковки от линейного размера контейнера (V — объем контейнера), если этот контейнер заполняется твердыми шарами одинакового размера при двух режимах: со встряхиванием и без него [107].

Эта операция представлена на рис. 15 и дает для параметров упаковки макроскопической системы шаров $\varphi = 0,64$ и $\varphi = 0,60$ при плотной случайной упаковке и рыхлой случайной упаковке соответственно. Конечно, точность такой экстраполяции хуже, чем дают компьютерные методы. Тем не менее такое моделирование добавляется к компьютерному и показывает надежность полученных результатов.

Система твердых сфер допускает фазовый переход между ее агрегатными состояниями [110, 111]. Этот переход происходит между двумя случайными распределениями атомов, которые называются плотным случайным состоянием и рыхлым случайным состоянием [109]. Обозначим их соответственно индексами rd и rl. Эти состояния характеризуются значениями параметра упаковки $\varphi_{\text{rd}} = 0,545$ и $\varphi_{\text{rl}} = 0,494$ при фазовом переходе. Сравним эти значения с данными табл. 17 [101], которые в пределе $k \rightarrow \infty$ дают

$$\varphi_d = \frac{\pi d^3}{6V_d} = 0,545, \quad \varphi_l = \frac{\pi d^3}{6V_l} = 0,494. \quad (4.17)$$

Как видно, в обоих случаях получаем одинаковые результаты.

Наряду с рассмотренными выше случайными распределениями в системе жестких шаров, обсуждается стеклообразное состояние системы [112–114] при плотности упаковки, превышающей плотность в точке замерзания системы. Полагается [75], что стеклообразное состояние системы термодинамически стабильно. Из специального анализа [104, 105] следует, что это состояние может реализоваться только при малом числе частиц системы, поэтому стеклообразное состояние отсутствует в макроскопической системе твердых частиц.

Используя приближение среднего поля для системы атомов с резко меняющимся отталкивательным потенциалом взаимодействия, мы характеризуем состояние системы координационным числом q , т.е. средним числом ближайших соседей для пробного внутреннего атома. Оно связано с плотностью системы ρ по аналогии с формулой (2.12) соотношением [37]

$$q = 24 - 12 \frac{\rho_{\text{cr}}}{\rho},$$

где ρ_{cr} — плотность в случае кристаллического состояния. Мы используем $q = 12$ для кристаллического состояния. Очевидно, в пределе $k \rightarrow \infty$, т.е. для системы твердых сфер, координационное число q связано с параметром упаковки φ формулой

$$q = 24 - 12 \frac{\varphi_{\text{cr}}}{\varphi} = 24 - \frac{8,89}{\varphi}, \quad (4.18)$$

где φ_{cr} , φ — параметры упаковки для кристаллического состояния и рассматриваемого агрегатного состояния, и учитываем, что для кристаллического состояния $\varphi_{\text{cr}} = \pi\sqrt{2}/6 = 0,7405$. Отсюда при высоких давлениях слева от кривой плавления имеем (плотная случайная упаковка) $\varphi = 0,545$, что соответствует $q = 7,7$, и справа от кривой плавления (рыхлая случайная упаковка), где $\varphi = 0,494$, получим $q = 6,0$. Вдали от кривой плавления для сильно сжатого инертного газа $q = 10,1$, т.е. это координационное число совпадает с числом ближайших соседей жидкого состояния инертного газа при низких давлениях, когда система связанных атомов поддержи-

вається за счет притяжения атомов. К этому добавим, что из данных табл. 17 вытекает следующее уравнение состояния для системы твердых сфер ($k \rightarrow \infty$), если давление стремится к бесконечности при заданной температуре (в этом случае параметр упаковки $\varphi = 0,64$):

$$\frac{pV}{T} = 9,4, \quad (4.19)$$

где V — объем, приходящийся на один атом.

Докажем, что кристаллическое состояние не реализуется в системе атомов с резко отталкивательным потенциалом взаимодействия [115]. Сравним энергетические параметры для кристаллического состояния системы отталкиваемых атомов и случайного распределения атомов, которое характеризуется координационным числом q . Проанализируем возможность фазового перехода между этими состояниями, учитывая сохранение числа частиц при таком переходе, давления и температуры. Тогда условие фазового перехода относится к изменению свободной энергии, которое равно нулю при таком переходе: $\Delta F = 0$, где

$$\Delta F = \Delta E - T\Delta S,$$

и ΔE , ΔS — изменения внутренней энергии и энтропии. Поскольку $p = \text{const}$, из формулы (4.6) имеем

$$\Delta E = n(\Delta \bar{U} + p\Delta V). \quad (4.20)$$

Здесь $\bar{U} = qU(a)$ — средняя энергия взаимодействия, приходящаяся на атом, $U(a)$ — парный потенциал взаимодействия (4.6), a — расстояние между ближайшими соседями, V — объем, приходящийся на один атом. Из формулы (4.11) для перехода из кристаллического состояния с $q = 12$ в другое состояние с координационным числом q имеем

$$\begin{aligned} \frac{\Delta E}{n} &= \left(1 + \frac{k}{3}\right) (\bar{U}_{\text{cr}} - \bar{U}_{\text{d}}) = \\ &= \left(1 + \frac{k}{3}\right) \left[6U(a_{\text{cr}}) - \frac{q}{2} U(a_{\text{r}})\right] = \\ &= 6U(a_{\text{cr}}) \left(1 + \frac{k}{3}\right) \left[1 - \frac{q}{12} \frac{U(a_{\text{r}})}{U(a_{\text{cr}})}\right], \end{aligned}$$

где a_{cr} , a_{r} — расстояния между ближайшими соседями для кристаллического состояния и состояния со случайным распределением атомов соответственно. Согласно условию сохранения давления $p(a_{\text{cr}}) = p(a_{\text{r}})$

$$\frac{\Delta E}{n} = 6U(a_{\text{cr}}) \left(1 + \frac{k}{3}\right) \left[1 - \left(\frac{12}{q}\right)^{(k-3)/(k+3)}\right]. \quad (4.21)$$

Отсюда следует, что переход из кристаллического состояния системы атомов с отталкиванием в любое другое состояние со случайным распределением атомов, который сопровождается уменьшением расстояния между ближайшими соседями, отвечает $\Delta E < 0$. Очевидно, переход из кристаллического состояния системы атомов (состояние порядка) в любое другое (состояние беспорядка) сопровождается ростом энтропии $\Delta S > 0$. Следовательно, кристаллическое состояние системы атомов с резким отталкивательным потенциалом взаимодействия (более 3) термодинамически нестабильно по отношению к переходу в состояние со случайным распределением атомов.

На основе этих данных сконструируем фазовую диаграмму для инертных газов [115] (рис. 16). При низких давлениях ($p \ll p_0$) закон Клапейрона для поведения кривой плавления вблизи тройной точки дает

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{14 \pm 1}{R_c^3}, \quad p \ll p_0. \quad (4.22)$$

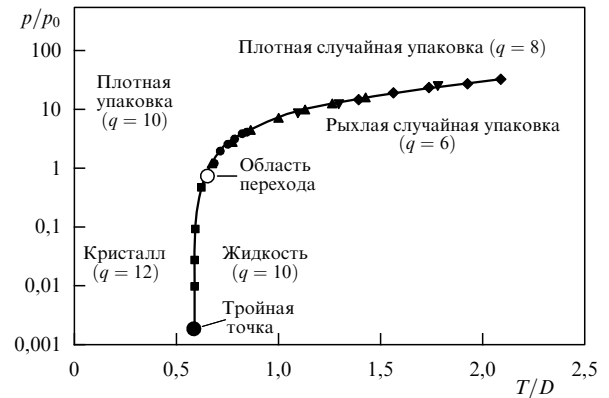


Рис. 16. Фазовая диаграмма для конденсированных инертных газов в широкой области давлений. Квадраты относятся к давлениям, при которых атомы притягиваются (параметры взяты из [44]). Для отталкивательной части фазовой кривой использованы результаты экспериментов, выполненных для аргона: кружки — [116], треугольники — [117], перевернутые треугольники — [118], ромбы — [119].

Выше мы использовали параметры табл. 5 для инертных газов вблизи тройной точки. Эта часть кривой плавления соответствует фазовому переходу из кристаллического состояния ($q = 12$) в жидкое ($q = 10,1$), и кристаллическое состояние реализуется слева от кривой плавления. Другая часть кривой плавления $p > p_0$ определяется отталкивательной частью потенциала взаимодействия атомов, который аппроксимируется формулой (4.6), и в случае $k \gg 1$ фазовый переход происходит между состояниями с плотным случайным распределением атомов ($q = 7,7$) и рыхлым случайным распределением ($q = 6,0$). На этой части кривой плавления использованы экспериментальные результаты [116–119] для аргона. Как видно, в переходной области кривой плавления структура системы атомов изменяется как справа, так и слева от кривой плавления. Видимо, эта перестройка происходит непрерывным образом, поскольку в противном случае различные термодинамические параметры системы испытывали бы скачок при изменении давления вне кривой плавления. Это относится к области справа и слева от кривой плавления. Приведенные результаты свидетельствуют о сложности фазового перехода даже в простых системах атомов.

5. Конденсированные и плотные молекулярные газы

5.1. Система сферических молекул

Можно распространить скейлинг-анализ, использованный для плотных и конденсированных инертных газов, на молекулярные системы. Закон подобия для круглых молекул может быть построен по схеме инертных газов, как это сделано [120] для связанной системы молекул

фуллерена C_{60} . Молекула фуллерена имеет форму усеченного икосаэдра, так что ее поверхность образуют 12 пятиугольников и 8 шестиугольников [121, 122]. Если эти молекулы образуют кристалл в результате фазового перехода при температуре 257 К [123, 124], связанные молекулы могут свободно вращаться, находясь в узлах кристаллической решетки. В этом случае их взаимодействие определяется парным потенциалом взаимодействия, усредненным по углам взаимодействующих молекул, и имеется полная аналогия с конденсированными инертными газами [125]. Эта аналогия позволила восстановить неизвестные параметры конденсированных и плотных систем фуллеренов на основе законов подобия [126].

Такую же схему можно использовать для систем круглых молекул, если их взаимодействие слабо зависит от ориентации молекул. Это имеет место при не очень низких температурах, когда молекулы могут свободно вращаться в системе связанных молекул. Таблица 18 содержит параметры плотных и конденсированных систем молекул тетрафторидов, которые являются примером круглых молекул. Значения параметров, восстановленные на основе закона подобия, приведены в скобках. Хотя точность законов подобия в этом случае хуже, чем для плотных и конденсированных инертных газов, она оценивается в 10 %. Это является и погрешностью восстановленных параметров. Кроме того, отношение значений параметров одинаковой размерности может отличаться от случая инертных газов.

Еще одна особенность молекулярных систем относится к температуре кипения, определяемой как температура, при которой давление насыщенных паров равно 1 атм. Но приведенное давление зависит от параметров системы, и поэтому использование температуры кипения в качестве параметра для скейлинга проблематично. Однако в случае инертных газов это справедливо, поскольку приведенное давление значительно ниже 1 атм, тогда как для молекулярных систем это может быть некорректно. Более того, температура плавления

систем SF_6 и UF_6 выше температуры кипения, т.е. кипение имеет место из твердой фазы. Отметим также отсутствие закона подобия для энтальпии плавления ΔH_{fus} в этих системах, что указывает на разный характер фазового перехода в них.

Мы полагаем форму молекул тетрафторидов круглой, поэтому системы этих молекул должны быть аналогичны системам атомов инертных газов. Но сравнение данных табл. 9 и 18 показывает, что эта аналогия частичная. Так, отношение $V_{cr}/V_{liq} = 2,70 \pm 0,06$ для систем инертных газов соответствует отношению $V_{cr}/V_{liq} = 2,8 \pm 0,1$ для систем, содержащих молекулы тетрафторидов, и комбинация параметров инертных газов $T_{cr}/(p_{cr}V_{cr}) = 3,4 \pm 0,1$ совпадает со значением $T_{cr}/(p_{cr}V_{cr}) = 3,6 \pm 0,1$ для тетрафторидов в пределах точности этих значений. Следовательно, расширение систем при переходе от тройной точки к критической одинаково в данных случаях. Однако отношение ε_{ev}/T_{cr} для этих систем разное, что указывает на неодинаковый характер взаимодействия для этих явлений. Отметим, что использованные в табл. 18 данные характеризуются ограниченной точностью, что увеличивает ошибку при скейлинг-анализе.

5.2. Система двухатомных молекул

При построении законов подобия для инертных газов мы опирались на два параметра потенциала парного взаимодействия, R_e и D . Поскольку потенциал взаимодействия молекул анизотропен и зависит от ориентации молекул, число базовых параметров увеличивается и существование законов подобия для молекулярных систем становится проблематичным. Точность этих законов может быть получена из самого анализа. Кроме того, в противоположность инертным газам в качестве параметров для законов подобия удобнее взять параметры самих систем вместо параметров потенциала парного взаимодействия молекул. Надежность данной схемы для законов подобия повышается, поскольку число используемых для этой цели физических парамет-

Таблица 18. Параметры плотных и конденсированных систем тетрафторидов металлов и молекул SF_6

Параметр	MoF_6	SF_6	UF_6	WF_6	IrF_6	ReF_6	Среднее
T_m , К	291	223	338	276	317	292	—
T_b , К	307	209	330	290	327	307	—
T_{cr} , К	473	319	506	444	(500)	(470)	—
ε_{ev} , мЭВ	282	236	394	268	316	293	—
ε_{liq} , мЭВ	350	247	442	274	357	364	—
ΔH_{fus} , мЭВ	45	52	200	42	87	—	—
p_{cr} , МПа	4,75	3,77	4,66	4,34	(8)	(4,6)	—
V_{cr} , $cm^3 \text{ мол}^{-1}$	226	199	250	233	(140)	(240)	—
a , $10^5 \text{ МПа см}^6 \text{ мол}^{-2}$	(13)	7,86	16,0	13,2	(9)	(14)	—
b , $cm^3 \text{ мол}^{-1}$	(100)	88	113	106	(63)	(110)	—
ρ_{liq} , $г \text{ см}^{-3}$	2,6	1,9	4,7	3,4	6,0	3,6	—
V_{liq} , $cm^3 \text{ мол}^{-1}$	81	77	75	88	51	83	—
T_{cr}/T_m	1,62	1,43	1,50	1,61	(1,58)	(1,61)	$1,54 \pm 0,09$
T_{cr}/T_b	1,54	1,52	1,53	1,53	(1,53)	(1,53)	$1,53 \pm 0,01$
ε_{ev}/T_b	10,7	13,1	13,8	10,7	11,2	11,1	12 ± 1
$\varepsilon_{ev}/\varepsilon_{liq}$	0,81	0,96	0,89	0,98	0,88	0,80	$0,89 \pm 0,07$
ε_{ev}/T_{cr}	6,9	8,6	9,0	7,0	—	—	8 ± 1
$T_{cr}/(p_{cr}V_{cr})$	3,66	3,53	3,61	3,65	—	—	$3,6 \pm 0,1$
V_{liq}/b	—	0,87	0,85	0,83	—	—	$0,85 \pm 0,02$
V_{cr}/b	—	2,26	2,21	2,20	—	—	$2,22 \pm 0,03$
V_{cr}/V_{liq}	2,8	2,6	3,3	2,7	—	—	$2,8 \pm 0,3$
$\Delta H_{fus}/\varepsilon_{ev}$	0,16	0,22	0,51	0,16	0,27	—	$0,26 \pm 0,14$

ров превышает три — число размерных параметров, которые составляют основу анализа размерностей. Далее, мы разделяем молекулярные системы на группы с одинаковыми структурами молекул и проводим анализ внутри каждой из них. Это увеличивает точность анализа. Анализ подобия для молекулярных систем позволяет также определить неизвестные параметры некоторых систем на основе подобных параметров других систем. Это более существенно для молекулярных систем, чем для инертных газов.

Рассмотрим системы двухатомных молекул, состоящих из одинаковых атомов и являющихся газами при определенных условиях. Исключим водород, как квантовую систему, и используем классический закон подобия. Таблица 19 содержит параметры плотных и конденсированных систем двухатомных молекул. Обозначения параметров молекулярных систем такие же, как и для систем инертных газов. На основе данных табл. 19 можно оценить степень справедливости законов подобия для рассматриваемых систем и выяснить особенности этого анализа для молекулярных систем.

Таблица 19. Параметры плотных и конденсированных систем двухатомных молекул

Параметр	F ₂	N ₂	O ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂	Среднее
T_m , К	53,53	63,29	54,36	172,1	265,9	386,0	—
T_b , К	85,03	77,34	90,2	239,1	331,9	457,5	—
T_{cr} , К	144,1	126,2	154,6	416,9	588,1	819,1	—
ε_{liq} , мЭВ	76	62	78	232	330	468	—
ε_{ev} , мЭВ	67,9	57,8	70,6	211	311	432	—
ΔH_{fus} , мЭВ	53	7,5	4,6	66	112	158	—
ρ_{liq} , г см ⁻³	1,52	0,88	1,14	1,51	3,12	(2,7)	—
ρ_{sol} , г см ⁻³	—	1,03	2,00	2,03	4,05	4,93	—
p_{cr} , МПа	5,18	3,39	5,04	7,99	10,3	(12)	—
p_{liq} , 10 ³ МПа	3,5	1,1	2,5	9	11	15	—
V_{cr} , см ³ мол ⁻¹	66	90	73	123	127	155	—
a , 10 ⁵ МПа см ⁶ мол ⁻²	1,17	1,37	1,38	6,34	9,75	—	—
b , см ³ мол ⁻¹	29,0	38,7	31,9	54,2	59,1	(70)	—
T_{cr}/T_m	2,69	2,00	2,84	2,43	2,21	2,12	2,4 ± 0,3
T_{cr}/T_b	1,70	1,63	1,71	1,74	1,77	1,79	1,72 ± 0,06
$T_{cr}/(p_{cr} V_{cr})$	3,5	3,4	3,5	3,5	3,7	—	3,5 ± 0,1
$\varepsilon_{ev}/\varepsilon_{liq}$	0,89	0,93	0,90	0,91	0,94	0,92	0,92 ± 0,02
V/b	—	0,35	0,25	0,32	0,33	—	0,31 ± 0,04
ε_{ev}/T_{cr}	5,5	5,3	5,3	5,9	6,1	6,1	5,7 ± 0,4
V_{cr}/b	2,28	2,32	2,29	2,27	2,15	—	2,26 ± 0,06

Отметим, что двухатомные молекулы образуют структуры, отличные от структур плотной упаковки, так что свойства кристаллов двухатомных молекул отличаются от свойств систем, имеющих структуру плотной упаковки. В частности, как это следует из табл. 19, закон подобия для энтальпии плавления ΔH_{fus} для систем двухатомных молекул характеризуется точностью на порядок величины хуже, чем для инертных газов или других параметров табл. 19. Тем самым для анализа подобия следует использовать параметры жидких и газовых систем, т.е. параметры жидкости и плотных газов, и критические параметры.

5.3. Плотные и конденсированные фреоны и галометаны

Системы связанных молекул могут обладать дополнительными свойствами, которые влияют на структуру и параметры их конденсированных систем. В качестве такого примера рассмотрим систему связанных молекул галометанов.

Основу этих молекул составляет молекула метана, в которой атом углерода расположен в центре, а молекулы водорода образуют структуру тетраэдра. Часть или все атомы водорода могут быть заменены атомами фтора или хлора при образовании молекул галометанов. Считаем эти молекулы классическими в связанной системе и предполагаем, что разные молекулы галометанов имеют одинаковую структуру в конденсированных молекулярных системах. Это может быть нарушено, поскольку молекулы галометанов имеют дипольный момент и взаимодействие между их дипольными моментами может изменить структуру кристаллической решетки, содержащей эти молекулы. В предельном случае определяющей роли диполь-дипольного взаимодействия эти молекулы образуют объемно центрированную кристаллическую решетку. Далее мы рассмотрим такой предельный случай и, считая, что дипольные молекулы образуют объемно центрированную кристаллическую решетку, определим энергию связи на молекулу, обусловленную диполь-дипольным взаимодействием молекул. Сравнивая полученные значения с величиной ε_{liq} , следующей из температурной зависимости для давления насыщенных паров (2.6), можно выяснить роль диполь-дипольного взаимодействия в образовании кристаллической решетки.

Очевидно, в предельном случае для каждой молекулы выгодно иметь ближайших соседей с противоположным направлением дипольного момента на плоскости, перпендикулярной направлению дипольных моментов, как это показано на рис. 17. Такое же положение и направление имеют дипольные моменты в соседних плоскостях, параллельных данной. Потенциал взаимодействия дипольных моментов двух молекул

$$V(r) = \frac{\mathbf{d}_1 \mathbf{d}_2 - 3(\mathbf{d}_1 \mathbf{n})(\mathbf{d}_2 \mathbf{n})}{r^3}, \quad (5.1)$$

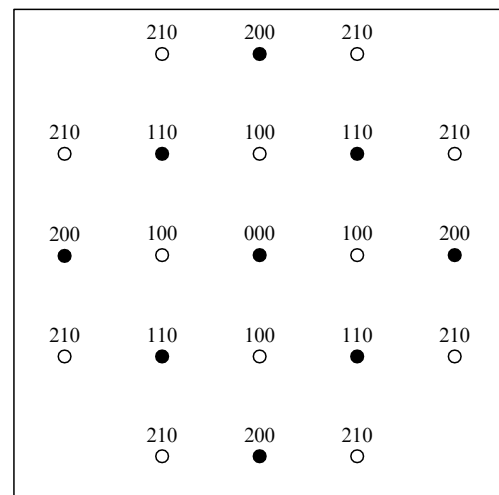


Рис. 17. Положения и направления дипольных моментов молекул в кристаллической объемно центрированной кубической решетке, которая устанавливается вследствие диполь-дипольного взаимодействия молекул. Указана оболочка, на которой находится данная молекула. Дипольные моменты молекул в рассматриваемом случае направлены перпендикулярно плоскости рисунка, и их два направления отмечены заполненными и свободными кружками. Другие слои кристаллической решетки параллельны рассматриваемому и характеризуются теми же направлениями дипольных моментов.

где $\mathbf{d}_1, \mathbf{d}_2$ — дипольные моменты молекул, r — расстояние между молекулами, \mathbf{n} — единичный вектор вдоль линии, соединяющей молекулы. Выделив пробную молекулу, подсчитаем полную энергию ее взаимодействия с другими молекулами. Эту величину можно рассматривать как вклад в энергию связи на молекулу за счет диполь-дипольного взаимодействия. Согласно формуле (5.1) она равна

$$U_{\text{dip}} = \frac{1}{2} \sum_k n_k V(r_k). \tag{5.2}$$

Мы распределили молекулы кристаллической решетки по оболочкам вокруг пробной молекулы подобно тому, как это было сделано в разделе 3.1 для другого типа кристаллической решетки; r_k — расстояние пробной молекулы от молекул k -й оболочки, n_k — число молекул k -й оболочки. Можно представить (5.2) с учетом формулы (5.1) в виде

$$U_{\text{dip}} = \frac{1}{2} \sum_k c_k \frac{d^2}{r_k^3}, \tag{5.3}$$

где d — дипольный момент молекулы, значения параметра c_k приведены в табл. 20 вместе с другими параметрами. Разделим оболочки молекул на подоболочки так, чтобы все параметры формулы (5.2) были одинаковы для молекул одной подоболочки. Каждая оболочка в табл. 20 обозначена приведенными координатами молекул этой оболочки x, y, z , где $x \geq y \geq z$; единицей длины является константа решетки a , т.е. расстояние между ближайшими соседями для объемно центрированной кубической решетки.

Таблица 20. Параметры оболочки объемно центрированной решетки и диполь-дипольного взаимодействия молекул этих оболочек с пробной молекулой

Оболочка	r_k^2/a^2	Слой	n_k	Четность*	c_k
100	1	0	4	—	—4
		±1	2	+	—4
110	2	0	4	—	+4
		±1	8	+	+4
111	3	±1	8	—	0
		0	4	+	—4
200	4	±2	2	+	+4
		0	8	—	—8
		±1	8	—	—16/5
210	5	±2	8	—	56/5
		0	8	—	—

* Четность обозначена знаком +, если направления дипольного момента молекул совпадают с направлением дипольного момента пробной молекулы, и знаком — в случае противоположного направления этих дипольных моментов.

Из данных табл. 20 для энергии связи на молекулу в случае диполь-дипольного взаимодействия имеем

$$U_{\text{dip}} = 2,6 \frac{d^2}{a^3} = 2,6Nd^2, \tag{5.4}$$

где N — плотность молекул кристалла, a — расстояние между ближайшими соседями. Таблица 21 содержит энергии взаимодействия молекул U_{dip} для объемно центрированной решетки с направлениями дипольных

Таблица 21. Энергия связи и параметры диполь-дипольного взаимодействия в кристаллах галометанов

Молекула	ϵ_{liq} , мЭВ	ρ , г см ⁻³	N , 10 ²² см ⁻³	d , Д	U_{dip} , мЭВ
CF ₄	140	1,62	1,34	0	0
CF ₃ Cl	163	—	—	0,50	—
CF ₂ Cl ₂	227	1,64	0,82	0,51	35
CFCl ₃	273	1,50	0,66	0,46	23
CCl ₄	348	1,59	0,62	0	0
CHF ₃	191	1,52	1,31	1,65	58
CH ₂ F ₂	223	0,91	1,05	1,98	84
CH ₃ F	206	0,58	1,03	1,86	58
CH ₄	102	0,466	1,75	0	0
CH ₃ Cl	247	0,92	1,10	1,89	64
CH ₂ Cl ₂	340	1,33	0,94	1,60	39
CHCl ₃	424	1,48	0,75	1,04	13

моментов в соответствии с рис. 17. Как видно, эта величина мала по сравнению с реальной энергией связи ϵ_{liq} для этих молекул, которая получена на основании формулы (2.6) и температурной зависимости для давления насыщенных паров. Хотя эта энергия связи относится к жидкому состоянию молекулярных систем, она может быть использована для оценок. В результате сравнения во всех случаях имеем $\epsilon_{\text{liq}} > U_{\text{dip}}$. Конечно, мы рассматриваем дипольные моменты изолированных молекул, тогда как в конденсированных молекулярных системах они могут быть больше из-за смещения атомов в результате взаимодействия. Во всяком случае, для фреонов, т.е. для молекул галометанов с атомами фтора и хлора вместо атомов водорода, диполь-дипольное взаимодействие относительно мало, и параметры этих систем приведены отдельно в табл. 22.

Собирая параметры молекул галометанов в табл. 22, мы рассматриваем их как круглые молекулы, так что в кристаллах они образуют решетку со структурой плотной упаковки. Молекулы, одновременно содержащие молекулы фтора и хлора, характеризуются разным размером в направлении дипольного момента и перпендикулярно ему, но мы пренебрегаем этим фактом. Значения параметров, полученные на основании закона подобия, заключены в скобках. Как видно, приведенные параметры для систем этих молекул совпадают с параметрами табл. 18 для систем молекул тетрафторидов в пределах точности этих величин.

Суммируя результаты данного раздела, отметим, что скейлинг-анализ позволяет определить неизвестные параметры молекулярных систем на основе известных. Точность этой операции для жидких и газовых систем составляет приблизительно 10%. Что касается твердого состояния молекулярных систем, их скейлинг требует дополнительного анализа и в ряде случаев оказывается некорректным. Кроме того, скейлинг-анализ молекулярных систем использует физические параметры этих систем.

6. Заключение

Проведенный скейлинг-анализ для систем инертных газов и молекулярных систем позволяет выразить их параметры через три основных параметра. В случае инертных газов этими базовыми параметрами являются масса атома m , равновесное расстояние R_e между атомами в двухатомной молекуле и глубина D потенциаль-

Таблица 22. Параметры фтор- и хлорметанов, а также систем молекул метана

Параметр	CF ₄	CF ₃ Cl	CF ₂ Cl ₂	CFCl ₃	CCl ₄	CH ₄	Среднее
T_m , К	89,3	(137)	115	(214)	250	90,6	—
T_b , К	145	191,7	243,3	296,8	349	111,6	—
T_{cr} , К	228	302	385	471,3	556	191	—
ε_{liq} , мЭВ	140	163	227	273	348	102	—
ε_{ev} , мЭВ	127	(143)	203	(240)	311	85	—
p_{cr} , МПа	3,7	3,9	4,1	4,4	4,6	4,60	—
p_{liq} , 10^3 МПа	8	1,6	5,3	3,9	3,9	5,2	—
V_{cr} , см ³ мол ⁻¹	136	180	217	250	280	99	—
V_{liq} , см ³ мол ⁻¹	54	—	74	92	97	34	—
a , 10^5 МПа см ⁶ мол ⁻²	4,0	6,9	10,7	14,7	20,1	2,30	—
b , см ³ мол ⁻¹	63	81	100	111	128	43,0	—
T_{cr}/T_m	2,5	—	2,1	—	2,2	2,1	$2,2 \pm 0,2$
T_{cr}/T_b	1,57	1,58	1,58	1,59	1,59	1,71	$1,60 \pm 0,05$
ε_{liq}/T_{cr}	7,1	6,3	6,8	6,7	7,3	6,2	$6,7 \pm 0,4$
$\varepsilon_{ev}/\varepsilon_{liq}$	0,91	—	0,89	—	0,89	0,83	$0,88 \pm 0,03$
V_{cr}/b	2,16	2,22	2,17	2,25	2,19	2,30	$2,22 \pm 0,05$
V_{liq}/b	0,86	—	0,74	0,83	0,76	0,79	$0,80 \pm 0,05$
$T_{cr}/(p_{cr}V_{cr})$	3,8	3,6	3,6	3,6	3,6	3,5	$3,6 \pm 0,1$

ной ямы в парном потенциале взаимодействия. Анализ систем инертных газов показывает, что свойства вблизи тройной и критической точек, параметры твердого и жидкого состояний, свойства плотного газа и параметры насыщенного пара над твердой и жидкой поверхностями могут быть выражены через базовые параметры инертных газов с точностью до нескольких процентов. Это означает, что все эти свойства определяются частью потенциала взаимодействия, обеспечивающей притяжение атомов, причем дальнедействующее взаимодействие атомов дает малый вклад в различные параметры плотных и конденсированных инертных газов, так же как и квантовые эффекты.

При использовании скейлинг-анализа для молекулярных систем сохраняются основные выводы, полученные для инертных газов. В качестве базовых параметров наряду с массой молекулы удобно выбрать параметры газовой или жидкой фаз, в частности параметры критической точки. Скейлинг-анализ позволяет определить неизвестные параметры молекулярных систем на основе трех базовых параметров для данной системы. Статистическая ошибка такой операции оценивается в $\sim 10\%$ для молекулярных систем.

Скейлинг-анализ может быть использован для разных систем, в которых молекулы сохраняют свою индивидуальность. Требования к характеру взаимодействия в этих системах таковы: дальнедействующее взаимодействие должно быть несущественно и можно пренебречь квантовыми эффектами. Опыт проведения скейлинг-анализа подтверждает справедливость указанных требований для реальных молекулярных систем в пределах указанной выше точности. Но если молекулярные системы данной группы молекул имеют разные структуры кристаллической решетки, скейлинг-анализ справедлив только для параметров газовых и жидких состояний таких систем.

Скейлинг-анализ помогает выбрать подходящие модели для описания реальных систем взаимодействующих атомов и молекул, а также развить существующие модели для этих систем и понять глубже природу свойств и явлений. Примеры этого подхода рассмотрены выше, и другие свойства систем взаимодействующих частиц могут быть проанализированы таким способом.

Список литературы

1. Сена Л А *Единицы физических величин и их размерности* (М.: Наука, 1977)
2. Седов Л И *Методы подобия и размерности в механике* (М.: Наука, 1977)
3. Окунь Л Б *Физика элементарных частиц* (М.: Наука, 1984)
4. McCoubrey A O *Guide for the Use of the International System of Units* (Gaithersburg, M.D.: NIST, 1991)
5. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Гидродинамика* (М.: Наука, 1988)
6. Krainov V P *Qualitative Methods in Physical Kinetics and Hydrodynamics* (New York: American Institute of Physics, 1992)
7. *American Institute of Physics Handbook* (Coord. Ed. D E Gray) (New York: McGraw-Hill, 1972)
8. Варгафтик Н Б *Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей* (М.: Наука, 1972)
9. Moses A J *The Practicing Scientist's Handbook* (New York: Van Nostrand Reinhold Co., 1978)
10. Reid R C, Prausnitz J M, Poling B E *The Properties of Gases and Liquids* 4th ed. (New York: McGraw-Hill, 1987)
11. Rabinovich V A *Thermophysical Properties of Neon, Argon, Krypton, and Xenon* (Washington: Hemisphere Publ. Corp., 1988)
12. Emsley J *The Elements* 2nd ed. (Oxford: Clarendon Press, 1991)
13. Barin I *Thermochemical Data of Pure Substances* 2nd ed. (Weinheim: VCH, 1993)
14. *Handbook of Chemistry and Physics* (Ed. D R Lide) 79th ed. (London: CRC Press, 1998–1999)
15. Aziz R A, Slaman M J *J. Chem. Phys.* **130** 187 (1989)
16. Aziz R A, Slaman M J *J. Chem. Phys.* **92** 1030 (1990)
17. Dham A K et al. *Mol. Phys.* **67** 1291 (1989)
18. Dham A K et al. *Chem. Phys.* **142** 173 (1990)
19. Dalgarno A *Adv. Chem. Phys.* **12** 143 (1967)
20. Леонас В Б *УФН* **107** 29 (1972)
21. Schilling H *Statistische Physik in Beispielen* (Leipzig: Fachbuchverlag, 1972)
22. Сивухин Д В *Общий курс физики Т. 2 Термодинамика и молекулярная физика* (М.: Наука, 1975)
23. Stauffer D, Stanley H E *From Newton to Mandelbrot: A Primer in Theoretical Physics* (Berlin: Springer-Verlag, 1990)
24. Hirschfelder J O, Curtiss Ch F, Bird R B *Molecular Theory of Gases and Liquids* (New York: Wiley, 1954)
25. Жарков В Н, Калинин В А *Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах* (М.: Наука, 1968)
26. Леонтович М А *Введение в термодинамику. Статистическая физика* (М.: Наука, 1983)
27. Ter Haar D, Wergeland H *Elements of Thermodynamics* (Reading, Mass.: Addison-Wesley Publ. Co., 1966)
28. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика Ч. 1* (М.: Наука, 1976)
29. Honig R E, Hook H O *RCA Rev.* **21** 360 (1960)
30. Bunn Ch *Crystals* (New York: Acad. Press, 1964)
31. Leibfried G *Gittertheorie der Mechanischen und Thermischen Eigenschaften den Kristallen* (Berlin: Springer, 1965) Handbuch VII, Teil 2

32. Ashcroft N W, Mermin N D *Solid State Physics* (New York: Holt, Rinehart and Wilson, 1976)
33. Kittel Ch *Introduction to Solid State Physics* (New York: Wiley, 1986)
34. Schubert E, Creuzburg M, Müller-Lierheim W *Phys. Status Solidi B* **76** 301 (1976)
35. Bostanjonglo O, Kleinschmidt B Z. *Phys. A* **21** 276 (1977)
36. Sonnenblick Y et al. *Chem. Phys. Lett.* **52** 276 (1977)
37. Смирнов Б М *УФН* **164** 1165 (1994)
38. Smirnov B M *Phys. Scripta* **58** 595 (1998)
39. Simon F E, Glatzel G Z. *Anorg. Allg. Chem.* **178** 309 (1929)
40. Байдаков В Г, в сб. *Обзоры по теплофизическим свойствам веществ* N 69 (М.: ИВТАН, 1988)
41. Байдаков В Г *Межфазная граница простых классических и квантовых жидкостей* (Екатеринбург: Наука, 1994)
42. Ино S J. *Phys. Soc. Jpn.* **27** 941 (1969)
43. Reiss H, Frish H L, Lebowitz J L J. *Chem. Phys.* **31** 369 (1959)
44. Smirnov B M *Clusters and Small Particles: in Gases and Plasmas* (New York: Springer, 2000)
45. Schwentner N, Koch E-E, Jortner J *Electronic Excitations in Condensed Rare Gases* (Berlin: Springer-Verlag, 1985)
46. Смирнов Б М *УФН* **163** (10) 29 (1993)
47. Pauli W *Meson Theory of Nuclear Forces* (Princeton: IAS, 1946)
48. Bethe H A, Morrison P *Elementary Nuclear Theory* 2nd ed. (New York: Wiley, 1956)
49. Смирнов Б М *УФН* **162** (1) 112 (1992)
50. Смирнов Б М *УФН* **162** (12) 97 (1992)
51. Doye P K, Wales D J, Berry R S *J. Chem. Phys.* **103** 4234 (1995)
52. Fano U, Fano L *Physics of Atoms and Molecules* (Chicago: Univ. of Chicago Press, 1972)
53. Kihara T, Koba S J. *Phys. Soc. Jpn.* **7** 348 (1952)
54. Corti D S et al. *Phys. Rev. E* **55** 5522 (1997)
55. Kofke D A J. *Chem. Phys.* **98** 4149 (1993)
56. Barker J A, Henderson D *Rev. Mod. Phys.* **48** 587 (1976)
57. Martynov G A *Fundamental Theory of Liquids* (Bristol: A. Hilger, 1992)
58. Smirnov B M, Strizhev A Yu, Berry R S *J. Chem. Phys.* **110** 7412 (1999)
59. Wang S W, Falicov L M, Searcy W *Surf. Sci.* **143** 609 (1984)
60. Raoult B et al. *Philos. Mag.* **B 60** 881 (1989)
61. Смирнов Б М *ЖЭТФ* **108** 1151 (1995)
62. Френкель Я И *Кинетическая теория жидкостей* (М.: Изд-во АН СССР, 1945)
63. Fisher I Z *Statistical Theory of Liquids* (Chicago: Univ. of Chicago Press, 1964)
64. Egelstaff P A *An Introduction to the Liquid State* (London: Acad. Press, 1967)
65. Ubbelohde A R *The Molten State of Matter* (Chichester: Wiley, 1978)
66. Hansen J P, McDonald I R *Theory of Simple Liquids* (London: Acad. Press, 1986)
67. Huang K *Statistical Mechanics* (New York: Wiley, 1963)
68. Feynman R P *Statistical Mechanics* (Reading, Mass.: W.A. Benjamin, 1972)
69. Ziman J M *Models of Disorder* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1979)
70. Bragg W, Williams H J *Proc. R. Soc. London Ser. A* **150** 552 (1935)
71. Смирнов Б М *Неорганич. матер.* **35** 672 (1999)
72. Smirnov B M, in *Nucleation Theory and Applications: Research Workshop, Dubna, Russia, April 1999* (Eds J W P Schmelzer, G Röpkе, V B Priezhev) (Dubna: JINR, 1999)
73. Смирнов Б М *ЖЭТФ* **112** 1847 (1997)
74. Berry R S, Smirnov B M *J. Chem. Phys.* **114** 6816 (2001)
75. Debenedetti P G *Metastable Liquids* (Princeton, N.J.: Princeton Univ. Press, 1996)
76. Воробьев В С *ЖЭТФ* **109** 162 (1996)
77. Воробьев В С *ТВТ* **34** 397 (1997)
78. Brout R *Phase Transitions* (New York: W.A. Benjamin, 1965)
79. Stanley H E *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena* (New York: Oxford Univ. Press, 1971)
80. Berry R S, Jellinek J, Natanson G *Phys. Rev. A* **30** 919 (1984)
81. Jellinek J, Beck T L, Berry R S *J. Chem. Phys.* **84** 2783 (1986)
82. Berry R S et al. *Adv. Chem. Phys.* **70** 75 (1988)
83. Wales D J, Berry R S *J. Chem. Phys.* **92** 4283 (1990)
84. Wales D J *Chem. Phys. Lett.* **166** 419 (1990)
85. Cheng H-P, Berry R S *Phys. Rev. A* **45** 7969 (1992)
86. Kunz R E, Berry R S *Phys. Rev. E* **49** 1895 (1994)
87. Berry R S *Nature* **393** 212 (1998)
88. Mackay A L *Acta Crystallogr.* **15** 916 (1962)
89. Khanna S N, Jena P *Phys. Rev. Lett.* **69** 1664 (1992)
90. Hoare M R, Pal P *Adv. Phys.* **20** 161 (1971)
91. Ball K D, Berry R S *J. Chem. Phys.* **111** 2060 (1999)
92. Stillinger F H, Weber T A *Phys. Rev. A* **25** 978 (1982)
93. Berry R S, in *Theory of Atomic and Molecular Clusters* (Ed. J Jellinek) (Berlin: Springer, 1999) p. 1
94. Becker O M, Karplus M *J. Chem. Phys.* **106** 1495 (1997)
95. Wales D J et al. *Adv. Chem. Phys.* **115** 1 (2000)
96. Komatsuzaki T, Berry R S *J. Chem. Phys.* **110** 9160 (1999)
97. Русанов А И *Фазовые равновесия и поверхностные явления* (Л.: Химия, 1967)
98. Rowlinson J S, Widom B *Molecular Theory of Capillarity* (Oxford: Clarendon Press, 1982)
99. Domb C *The Critical Point* (London: Taylor & Francis, 1996)
100. Стшилов С М *УФН* **114** 3 (1974)
101. Hoover W G, Gray S G, Johnson K W *J. Chem. Phys.* **55** 1128 (1971)
102. Beryman J G *Phys. Rev. A* **27** 1053 (1983)
103. Song Y, Stratt R M, Mason E A *J. Chem. Phys.* **88** 1126 (1988)
104. Rintoul M D, Torquato S *Phys. Rev. Lett.* **77** 4198 (1996)
105. Rintoul M D, Torquato S *Phys. Rev. E* **58** 532 (1998)
106. Bernal J D *Nature* **183** 141 (1959)
107. Scott G D *Nature* **188** 908 (1960)
108. Bernal J D, Mason J *Nature* **188** 908 (1964)
109. Gutzow I, Schmelzer J *The Vitreous State* (Berlin: Springer, 1995)
110. Hoover W G, Ree F H *J. Chem. Phys.* **49** 6252 (1968)
111. Reiss H, Hammerich A D *J. Phys. Chem.* **90** 6252 (1986)
112. Speedy R J *J. Chem. Phys.* **100** 6684 (1994)
113. Yeo J *Phys. Rev. E* **52** 853 (1995)
114. Van Blaaderen A, Wiltzius P *Science* **270** 1177 (1995)
115. Берри Р С, Смирнов Б М *ЖЭТФ* **120** 889 (2001)
116. Van Vitzenburg W, Stryland J C *Can. J. Phys.* **46** 811 (1968)
117. Crawford R K, Daniels W B *Phys. Rev. Lett.* **21** 367 (1968)
118. Стшилов С М, Федосимов В И *Письма в ЖЭТФ* **14** 326 (1971)
119. Cheng V M, Daniels W B, Crawford R K *Phys. Rev. Lett.* **A 43** 109 (1973)
120. Vorob'ev V S, Eletskaia A V *Chem. Phys. Lett.* **254** 263 (1996)
121. Kroto H W et al. *Nature* **318** 162 (1985)
122. Kroto H *Science* **242** 1139 (1988)
123. Heiney P A et al. *Phys. Rev. Lett.* **66** 2911 (1991)
124. Tse J S, King D D, Wilkinson D A *Chem. Phys. Lett.* **183** 378 (1991)
125. Елецкий А В, Смирнов Б М *УФН* **165** 977 (1995)

Scaling in atomic and molecular physics

B.M. Smirnov

*Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences,
ul. Izhorskaya 13/19, 127412 Moscow, Russian Federation
Tel./Fax (7-095) 190-42 44. E-mail: smirnov@oivtran.iitp.ru*

The basis for the scaling laws for some of the parameters of dense and condensed rare gases Ne, Ar, Kr, Xe — laws that are accurate to within a few percent — is the parameters of interaction potentials between pairs of atoms. In this paper, the pair interaction parameters of radon are evaluated based on the relevant scaling laws and using the macroscopic parameters of the dense and condensed gas. Properties of systems of bound particles with a specific pair interaction potential between them are considered, leading to the conclusion that the long-range interatomic interaction is of no significance as far as the properties of dense and condensed rare gases are concerned. Phase transitions in clusters and atomic systems at high pressures are analyzed, and some aspects of scaling in molecular systems are discussed.