

## ТЕПЛОВОЕ ДВИЖЕНИЕ В ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ ТЕЛАХ И ТЕОРИЯ ПЛАВЛЕНИЯ

Я. И. Френкель, Ленинград

### ВВЕДЕНИЕ

До последнего времени твердое и жидкое состояния материи обычно противопоставлялись друг другу, как в известном смысле противоположные. Прежде всего твердые тела характеризуются правильным расположением образующих их частиц, что проявляется внешним образом в их кристаллической структуре и правильном ограничении отдельных кристаллов; жидкостям же, напротив, приписывалась совершенно неправильная, аморфная структура. Далее „твёрдость“ твердых тел, т. е. способность их сопротивляться изменению формы, противопоставлялась „текучести“ жидкостей, которые стремятся лишь к сохранению своего объема, но не оказывают никакого сопротивления изменению формы. Впрочем, последнее противопоставление оказалось весьма относительным.

Во-первых, известен ряд веществ, которые переходят из жидкого состояния в твердое непрерывным образом, без упорядочения своей структуры, превращаясь в аморфные твердые тела. Отсюда следует, что текучесть и твердость не являются свойствами, исключающими друг друга, но что они могут до некоторой степени совмещаться.

Во-вторых, твердые тела в кристаллическом состоянии обладают также своего рода текучестью, проявляющейся обычно лишь при достаточных скальвающих напряжениях в виде скольжения одной части кристалла по другой вдоль определенных кристаллографических плоскостей и направлений.

Несмотря на наличие указанных черт сходства между жидким и твердым состояниями, их все же трактовали как в основном противоположные, связывая эту противоположность с различным характером теплового движения частиц, а именно: предполагалось, что в твердом теле каждая частица неизменно связана с определенным положением равновесия, около которого она может совершать лишь малые колебания, в то время как тепловое движение частиц в жидкости уподоблялось обычно движению частиц сильно сжатого газа, или, выражаясь образно, „ползанию кучи червей“.

Исследования последних лет показали, что оба эти представления не соответствуют действительности. Как в отношении ха-

рактера теплового движения, так и в отношении своей структуры жидкости обнаруживают ряд переходов между газообразными и твердыми телами, приближаясь к первым при высоких температурах и ко вторым — при низких. Это обстоятельство привело меня в последнее время к представлению о принципиальной непрерывности перехода от жидкого аморфного состояния к твердому кристаллическому.

### § 1. ТЕПЛОВОЕ ДВИЖЕНИЕ В КРИСТАЛЛАХ

Если бы тепловое движение атомов в кристалле сводилось лишь к колебательному движению каждого атома около неизменного положения равновесия, определяемого средним положением окружающих его соседей, то в твердом состоянии невозможно было бы явление диффузии, т. е. взаимное проникновение атомов двух аналогично построенных кристаллов при тесном соприкосновении этих кристаллов друг с другом. Между тем подобное явление наблюдается на опыте в весьма слабой степени при низких температурах, но уже довольно заметно при температурах, близких к температуре плавления.

Это явление взаимной диффузии двух кристаллических тел можно себе представить согласно Гевеши, как результат постепенной пересадки или „обмена местами“ (Platzwechsel) двух различных атомов, оказавшихся рядом друг с другом. Путем такой пересадки с одним из своих соседей посторонний атом, попавший на поверхность данного кристалла, может постепенно проникнуть в глубину его и путешествовать по всему его объему.

Аналогичное явление пересадки соседних атомов должно, очевидно, иметь место и в случае одинаковости последних, т. е. в совершенно однородном кристалле. Отсюда видно, что тепловое движение атомов не может сводиться к малым колебаниям около неизменных равновесных положений, но должно, по крайней мере отчасти, заключаться в рассмотренных выше парных пересадках.

Многие кристаллы, в частности кристаллы различных солей, построены не из атомов, но из противоположно заряженных ионов. Так например, кристалл поваренной соли состоит из положительных ионов натрия и отрицательных ионов хлора, причем ион каждого сорта окружен шестью ионами противоположного сорта. Такова, по крайней мере, нормальная структура, которой обладает кристалл поваренной соли при низких температурах.

Опыт показывает, что под влиянием внешнего электрического поля в каменной соли, так же как и в кристаллах других солей, появляется электрический ток, связанный с химическим разложением, совершенно аналогично тому, как это происходит в водном растворе тех же солей, т. е. в жидких электролитах. Это явление (электролиз) обусловливается подвижностью отдельных ионов. Оно было бы невозможно в твердом кристалле, если бы образующие его ионы были неподвижны или были связаны с неизменными положениями равновесия. Однако и явление пересадки двух соседних ионов одинакового знака, которое мы были вынуждены допустить

для объяснения диффузии, недостаточно для объяснения электропроводности ионных кристаллов. В самом деле, подобная пересадка не дает никакого переноса электричества, а электрический ток именно и заключается в подобном переносе.

Для объяснения прохождения электрического тока через ионные кристаллы А. Ф. Иоффе, которому мы обязаны подробным экспериментальным исследованием этого вопроса, выдвинул представление о том, что часть ионов может срываться со своих нормальных положений в узлах кристаллической решетки, или, как говорится, диссоциировать, и что именно эти диссоциированные ионы могут перемещаться по всему объему кристалла, сообщая ему свойства проводника электричества. С повышением температуры степень диссоциации, т. е. относительное число диссоциированных ионов, должна возрастать, чем и объясняется наблюдаемое на опыте резкое возрастание электропроводности с повышением температуры.

Эта мысль А. Ф. Иоффе была количественно развита и расширена мной в 1926 г.

Прежде всего возникает вопрос — куда деваются диссоциированные ионы? На это может быть лишь один ответ: срываясь из узлов кристаллической решетки, диссоциированные ионы должны застревать в „междоузлиях“, т. е. в промежутках между атомами или ионами, остающимися в нормальных положениях. Эти промежутки могут быть недостаточно велики для отрицательных ионов, например для ионов хлора, отличающихся своими большими размерами, но в них могут втиснуться, раздвигая немнога своих соседей, сравнительно маленькие положительные ионы, например ионы натрия. Не следует, однако, думать, что ион натрия, застрявший в каком-нибудь междоузлии решетки поваренной соли, остается навсегда связанным с этим новым, неправильным положением равновесия. Если благодаря случайному колебаниям энергии теплового движения какому-либо иону удалось выскочить из своего нормального положения в узле решетки и очутиться в соседнем междоузлии, представляющем некоторое неправильное положение равновесия, то ясно, что благодаря тем же случайностям теплового движения, выражаяющимся в отклонениях энергии иона то в одну, то в другую сторону от средней величины, диссоциированный ион должен рано или поздно вырваться из занимаемого им междоузлия и либо вернуться обратно, либо перейти в соседнее междоузлие. Таким образом диссоциированные ионы, переходя из одного междоузлия в соседнее, странствуют по всему объему кристалла, подобно совершенно свободным ионам в водном растворе соответствующей соли.

Это странствование имеет при обычных условиях совершенно неправильный характер, представляя собой беспорядочное блуждание с более или менее длительными остановками в каждом междоузлии.

Однако в присутствии внешнего электрического поля, влекущего ионы в определенную сторону, это блуждание приобретает

до некоторой степени направленный характер, так как ионы чаще перемещаются в направлении действующей на них силы, нежели в противоположном направлении. Это частичная упорядоченность или направленность их перемещений и образует электрический ток.

При срыве иона натрия с его нормального положения в узле решетки поваренной соли этот узел остается вакантным. После того как сорвавшийся ион удалится от него на более или менее значительное расстояние, вакантный узел остается симметрично окруженным со всех сторон другими ионами, сидящими в своих узлах. При этом оказывается возможным следующее: один из ионов натрия, окружающих пустое место, оставленное ушедшим (диссоциированным) натриевым ионом, может перепрыгнуть на это место, заполнив его и освободив свое собственное. Подобный процесс можно описать как пересадку пустого места с одним из соседних ионов соответствующего знака. С помощью подобных пересадок пустое место, или „дырка“, может перемещаться по всему объему кристалла, подобно тому как это происходит при проникновении в последний постороннего атома (см. выше). Мы видим, таким образом, что наряду с диссоциированными ионами, бродящими по междоузлиям кристалла, в последнем перемещаются и их партнеры— положительные „дырки“—так, как если бы они представляли собой не „фантомы“, а настоящие материальные частицы. Это сходство еще более увеличивается, если мы рассмотрим действие электрического поля на подобные дырки. Перемещаясь в отсутствие поля совершенно беспорядочно, они в присутствии поля должны перемещаться преимущественно в направлении, противоположном тому, в котором стремятся перемещаться положительные ионы. В самом деле, если при отсутствии внешних сил любой из ионов натрия, окружающих натриевую дырку, имел одинаковые шансы перескочить в нее, то в присутствии поля, действующего на ионы натрия, скажем, вправо, ион натрия, находящийся слева от дырки, имеет больше шансов перескочить в нее, нежели ион натрия, находящийся справа; другими словами, дырка будет иметь больше шансов переместиться налево нежели направо. Это значит, что положительные дырки, оставленные диссоциированными ионами натрия, будут вести себя так, как подвижные отрицательно заряженные ионы.

Таким образом электрический ток в кристалле поваренной соли, обусловленный действием внешнего электрического поля, должен заключаться не только в движении диссоциированных ионов натрия в сторону электрического поля, но также и в движении натриевых „дырок“ в противоположную сторону, так что эти отрицательные дырки играют, в полном смысле этого слова, роль подвижных отрицательных ионов.

В моей работе 1926 г. предполагалось, что число дырок каждого сорта равняется числу диссоциированных атомов соответствующего сорта. При диссоциации как положительных, так и отрицательных ионов мы должны были бы иметь два рода дырок,

соответствующих двум сортам ионов, и притом в количествах, равных числу диссоциированных ионов соответствующего сорта.

В недавно появившейся работе (1935 г.) Шоттки указал на то обстоятельство, что такое равенство может и не иметь места. Для нейтральности кристалла достаточно, чтобы сумма числа диссоциированных положительных ионов и числа отрицательных дырок (т. е. дырок, оставленных отрицательными ионами) равнялась сумме числа диссоциированных отрицательных ионов и числа положительных дырок. В частности можно представить себе, что в кристалле вовсе нет диссоциированных ионов, но зато имеются в равных количествах дырки обоих сортов.

К этой мысли Шоттки был приведен тем соображением, что в некоторых случаях пространство в междоузлиях оказывается слишком тесным как для отрицательных, так и для положительных ионов. Он, однако, не пытался выяснить механизм образования подобных дырок без соответствующих им партнеров, т. е. без диссоциированных ионов.

В этом отношении соображения Шоттки легко дополнить следующим простым представлением. Окружающее кристаллы пространство является как бы неограниченным резервуаром дырок того и другого сорта. Путем рассмотренного выше процесса „пересадки“ с ионами кристалла эти дырки могут постепенно проникать в недра кристалла, совершенно так же и при диффузии посторонних атомов. Вместо образования диссоциированных атомов мы получим при этом лишь постепенное увеличение объема тела. Что касается диссоциированных атомов, то они также могут образовываться независимо от дырок путем срыва одного из поверхностных атомов из своего нормального положения в узле решетки и перехода в ближайшее междоузлие, откуда он уже может переходить внутрь кристалла, странствуя по междоузлиям.

Эти явления образования дырок и диссоциированных атомов могут иметь место не только в кристаллах солей, но и в кристаллах одноатомных, например металлических тел. При этом количество как тех, так и других должно резко возрастать с повышением температуры, особенно при приближении ее к температуре плавления. Таким образом в кристалле, находящемся при высокой температуре, мы имеем картину гораздо более сложную, нежели прежняя „классическая“ картина строения кристаллических тел. В то время как большинство атомов, в соответствии с этой старой картиной, колеблется около определенных положений равновесия в узлах решетки, часть этих узлов оказывается вакантной, а некоторые атомы колеблются в междоузлиях, причем те и другие не остаются на одном месте, но путешествуют по всему кристаллу. Последний представляет собой, следовательно, своего рода твердый раствор дырок и диссоциированных атомов и притом тем более концентрированный, чем выше температура. Идеально правильная структура может существовать лишь при абсолютном нуле температуры. С повышением последней в кристалле происходит постепенно прогрессирующая аморфизация.

ция, выражающаяся в указанном выше разрывлении (т. е. образовании дырок), с одной стороны, и в увеличении числа неправильно расположенных или диссоциированных атомов — с другой.

Следует отметить, что вплоть до температуры плавления степень аморфизации кристаллов типа металлов или бинарных солей (вроде каменной соли) остается незначительной, не превышая, как показывает приближенный подсчет, десятых и даже сотых долей процента.

Подсчет этот основывается на известном выражении Больцмана для относительного числа диссоциированных атомов и числа соответствующих им дырок (в предположении равенства между этими числами):

$$x = e^{-\frac{U}{2kT}}, \quad (1)$$

где  $U$  — энергия диссоциации (т. е. образования пары: неправильно расположенного иона + дырки),  $T$  — абсолютная температура,  $k$  — постоянная Больцмана. Этим выражением определяется в основных чертах и зависимость электропроводности кристалла от температуры. Таким образом оказывается возможным определить на опыте величину  $U$ .

Следует, впрочем, заметить, что электропроводность определяется произведением величины  $n_0 x$  (где  $n_0$  — общее число ионов в 1 см<sup>3</sup>) на подвижность ионов (или дырок), т. е. на среднюю скорость их перемещения в направлении электрического поля при единице напряженности последнего. Эта подвижность  $w$  связана с коэффициентом диффузии ионов  $D$  известной формулой Эйнштейна

$$\frac{DE}{w} = kT, \quad (2)$$

где  $E$  — заряд иона (или дырки). Что касается коэффициента диффузии  $D$ , то он может быть вычислен по формуле

$$D = \frac{a^2}{\pi \tau}, \quad (3)$$

где  $a$  — среднее расстояние между двумя соседними междуузлями (или двумя соседними узлами в случае дырки), а  $\tau$  — среднее время нахождения диссоциированного иона в одном и том же междуузлии (или дырки в одном и том же узле).

Это время, как было показано мной в связи с теорией явлений адсорбции, может быть вычислено с помощью следующей приближенной формулы

$$\tau = \tau_0 e^{-\frac{U}{kT}}, \quad (4)$$

где  $U'$  — „энергия активации“ для перехода из одного междоузлия в соседнее, а  $\tau_0$  — период колебаний, совершаемых ионом около своего временного положения равновесия.

Теория не дает пока возможности определить энергии  $U$  и  $U'$ . Однако значения расстояния  $a$  и времени  $\tau$  можно считать приблизительно известными ( $a \approx 10^{-8}$  см,  $\tau \approx 10^{-13}$  сек). Таким образом в теоретических формулах для коэффициента диффузии  $D$  и удельной электропроводности  $\sigma$  как функций температуры

$$D = \frac{a^2}{\tau \tau_0} e^{-\frac{U'}{kT}} = D_0 e^{-\frac{U'}{kT}}; \quad (5)$$

$$\sigma = \frac{E^2 n_0 a^2 e}{\tau \tau_0 k T} = \frac{U + 2U'}{2kT} = \sigma_0 e^{-\frac{U+2U'}{2kT}} \quad (6)$$

значения коэффициентов  $D_0$  и  $\sigma_0$  могут быть вычислены. Эти вычисленные значения оказываются в удовлетворительном согласии с опытными данными, которые подтверждают также правильность температурной зависимости величин  $D$  и  $\sigma$ , определяемых предыдущими формулами. Это согласие является подтверждением правильности изложенных выше представлений.

## § 2. ТЕПЛОВОЕ ДВИЖЕНИЕ В ЖИДКОСТЯХ И В АМОРФНЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Теплоемкость одноатомных твердых тел, как известно, вдвое больше, нежели теплоемкость тех же тел в газообразном состоянии. Это обстоятельство объясняется тем, что в твердых телах частицы (атомы или молекулы) обладают не только кинетической энергией, но также энергией потенциальной, соответствующей силам взаимодействия каждой частицы с ее соседями. Считая, что эти силы пропорциональны относительным смещениям частиц, можно показать, что потенциальная энергия их, поскольку движение частиц ограничивается малыми колебаниями, в среднем равна кинетической энергии. А так как кинетическая энергия теплового движения остается одинаковой в твердом теле и в газе (при достаточно высоких температурах), то отсюда следует, что в твердом теле тепловая энергия, или, вернее, изменение ее при повышении температуры на один градус, т. е. теплоемкость, в два раза больше, нежели у того же вещества в газообразном состоянии. При плавлении твердых тел, в особенности таких простых тел, как металлы, теплоемкость их не только не уменьшается, но даже несколько увеличивается (у ртути, например, на 40%, у свинца на 27%); это означает, что характер теплового движения атомов при плавлении не испытывает существенного изменения. Отсюда неизбежно вытекает следствие, что тепловое движение атомов в расплавленном металле, так же как и в твердом металле, заключается

в основных чертах в малых колебаниях около некоторых положений равновесия.

Поскольку жидкости лишены правильной кристаллической структуры, различия между ними и твердыми телами с точки зрения теплового движения должны сводиться лишь к тому, что в случае жидкости эти положения равновесия не образуют правильной кристаллической решетки. Таким образом в случае жидкости отпадает необходимость различать между правильными и неправильными положениями равновесия: здесь все положения равновесия можно считать более или менее неправильными, подобно положениям диссоциированных атомов кристалла в междоузлиях (ср., впрочем, ниже).

Диссоциированные атомы пребывают в каждом междоузлии лишь ограниченное время и, в конце концов, срываются из него, для того чтобы перейти в одно из соседних междоузлий. Точно так же в жидких телах атомы не остаются вечно связанными с одними и теми же положениями равновесия, но время от времени перескакивают из одного положения в соседнее. Время это  $\tau$ , т. е. время оседлого существования в каком-либо положении тем больше, чем ниже температура жидкости. С повышением температуры оно чрезвычайно быстро уменьшается, стремясь в пределе к периоду колебаний  $\tau_0$ , т. е. примерно к  $10^{-13}$  сек. При обычных температурах время  $\tau$  раз в сто больше, чем период колебаний  $\tau_0$ , а при очень низких температурах оно может достигать весьма значительной величины.

Таким образом жидкости, рассматриваемые в каждый данный момент, в сущности ничем не отличаются от твердого тела, кроме разве лишь неправильного расположения частиц, или, вернее, тех временных положений равновесия, около которых они колеблются. Спрашивается, чем же с этой точки зрения объясняется текучесть жидкости, отсутствие сопротивления по отношению к силам, стремящимся изменить ее форму? На этот вопрос весьма легко ответить. Если сила, стремящаяся изменить форму жидкости, т. е. расположение ее частиц, действует в одном и том же направлении достаточно продолжительное время, т. е. продолжительное по сравнению с временем ( $\tau$ ) оседлого существования этих частиц, то за это время последние успеют неоднократно переменить свои положения равновесия, перемещаясь при этом преимущественно в направлении действующих на них сил (подобно тому как это происходит с ионами в кристалле в присутствии внешнего электрического поля). Эти дискретные элементарные перемещения, следующие друг за другом через чрезвычайно короткие промежутки времени, сливаются для наблюдателя в практически непрерывное течение.

Но если жидкость подвержена действию сил, направление которых колеблется с течением времени и притом настолько быстро, что за время оседлого существования частиц оно успевает измениться много раз, то по отношению к подобным силам жидкость будет вести себя, как твердое тело, совершенно не обнаруживая

своей текучести и сопротивляясь изменению своей формы. Отсюда ясно, что жидкость обладает не только текучестью, но и твердостью, которая при обычных условиях лишь замаскирована текучестью и которая может обнаруживаться в случае быстро колеблющихся сил с периодом, меньшим, нежели время оседлого существования частиц жидкости. Последнее условие может быть достигнуто не только сокращением периода колебаний внешних сил (например, переходом к ультразвуковым колебаниям чрезвычайно высокой частоты), но в равной мере и понижением температуры жидкости, понижением, которое, как уже указывалось выше, сопровождается резким удлинением времени оседлого существования частиц.

Таким образом тело, ведущее себя, как жидкое при высоких температурах по отношению к быстро колеблющимся силам, при более низких температурах по отношению к этим же самым силам будет вести себя, как твердое, обнаруживая свою текучесть лишь по отношению к силам, колеблющимся значительно медленнее или в частности действующим постоянно в одном и том же направлении.

При охлаждении жидкостей они в большинстве случаев при вполне определенной температуре кристаллизуются. Однако многие жидкости способны переохлаждаться ниже температуры кристаллизации и постепенно затвердевать в аморфном состоянии. Получающееся, таким образом, аморфное твердое тело часто трактуется как „переохлажденная жидкость“. Эта трактовка вполне правильна, если только не связывать с понятием жидкости представление об отсутствии твердости, как это принято обычно.

Твердость и текучесть не являются свойствами, взаимно исключающими друг друга; они могут отлично уживаться вместе, обычно лишь маскируя друг друга. Можно сказать, что в известном смысле различие между твердым и жидким состоянием — если только отвлечься от правильности или неправильности строения и ограничиваться аморфными телами — зависит от выбора единицы времени. Если в качестве единицы времени выбрать время оседлого существования частиц в связи с одним и тем же положением равновесия, то рассматриваемое тело будет представляться жидким или твердым, смотря по тому, будет ли оно подвержено действию длительной или кратковременной силы, т. е. силы, действующей в одном и том же направлении в течение времени, большого или малого по сравнению с временем оседлого существования частиц. Время это ( $\tau$ ) мы будем называть временем релаксации. Легко показать, что коэффициент вязкости  $\mu$ , характеризующий величину, обратную текучести жидкости, связан с модулем ее упругости на сдвиг  $N$ , характеризующим сопротивление изменению формы, следующим простым соотношением

$$\eta = N\tau. \quad (7)$$

Если считать, что твердость жидкости, маскируемая ее текучестью, приблизительно равна твердости соответствующего твер-

дого тела и, следовательно, подставить вместо  $N$  значение модуля упругости для твердых тел и если, далее, выразить время релаксации в зависимости от температуры по формуле

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U'}{U}}, \quad (8)$$

которая может быть легко выведена из общих теоретических соображений\*, то для коэффициента вязкости жидкости получается значение правильного порядка величины и притом меняющееся с температурой в соответствии с экспериментальными данными.

Таким образом приведенная выше теория теплового движения в жидкостях не только позволяет нам в известном смысле объединить представления о твердом и жидком состояниях, но и дает возможность вычислить величину, характеризующую основное свойство жидкостей и аморфных твердых тел — их текучесть\*\*.

Заметим, что попытка объединения понятий твердости и текучести была сделана еще 60 лет назад Максвеллом в чисто макроскопической форме, без всяких представлений о характере теплового движения в твердых и жидких телах. Изложенное выше представление подводит, таким образом, молекулярный базис под эту феноменологическую теорию Максвелла.

Обычно предполагают, что жидкость оказывает сопротивление лишь всестороннему сжатию. С точки зрения вышеизложенной теории она, однако, должна обладать в равной мере и сопротивлением всестороннему растяжению, подобно твердым телам. Всестороннее растяжение жидкости при помощи так называемого отрицательного давления представляет собой довольно трудную экспериментальную задачу; однако до известной степени задачу эту удалось разрешить, причем оказалось, что жидкости могут выдерживать без разрыва отрицательные давления, превышающие 100 atm.

Способность жидкости оказывать сопротивление всестороннему растяжению предполагается также известной теорией Ван-дер-Ваальса, которая сближает жидкости с газами и с точки зрения которой эта способность, зависящая от сцепления между частицами жидкости, является отличительной чертой жидкого состояния.

Следует заметить, что с точки зрения теории, изложенной в этом параграфе, тепловое движение в жидкостях при повышении

\* Здесь  $\tau_0$  обозначает период колебаний (порядка  $10^{-13}$  сек.), а  $U'$  — „энергию активации“ для перехода частиц из одного положения равновесия в соседнее [ср. формулу (4)].

\*\* В своей работе 1926 г. я вывел формулу для коэффициента вязкости, несколько отличающуюся от (7), а именно: заменой модуля сдвига  $N$  выражением вида  $nkt$ , где  $n$  — число частиц в единице объема; выражение это равно давлению, которое производили бы частицы жидкости при отсутствии сцепления между ними.

температуры постепенно приближается по своему характеру к тепловому движению в газообразных телах. В самом деле, при увеличении  $T$  — время  $\tau$  по формуле (8) приближается к времени одного колебания  $\tau_0$ . Впрочем, формула (8) становится при этом недостаточно точной и выражает качественным образом лишь тот факт, что частицы утрачивают всякую связь даже с какими-либо временными положениями равновесия, роль которых начинают играть кратковременные остановки при встрече или „столкновении“ двух частиц друг с другом.

Представление о подобных „парных“ столкновениях имеет смысл лишь в том случае, когда среднее расстояние между частицами оказывается достаточно большим, как это имеет место в газах, хотя бы сильно сжатых. Как известно, выше определенной „критической“ температуры разница между жидкостью и газом исчезает. Это обстоятельство обычно выражается в неправильном утверждении будто бы выше критической температуры вещество может существовать только лишь в газообразном состоянии. В действительности при достаточно сильном сжатии любое вещество, находясь при температуре выше критической, может быть обращено в твердое кристаллическое состояние. На это обстоятельство впервые указал Бриджмен; фактически же получить кристаллизацию при температуре выше критической удалось в 1929 г. Симону, в случае веществ с наиболее низкой критической температурой — неона, водорода и гелия.

Итак, при рассмотрении теплового движения частиц в жидкостях мы обнаруживаем непрерывный ряд переходов между картиной колебаний около практически неизменных (или очень редко изменяющихся) положений равновесия, типичной для твердых тел, и картиной свободного поступательного движения, нарушающегося столкновениями, — типичной для газов. Переход жидкости от „твердообразного“ состояния к „газообразному“ может совершаться непрерывным образом при постепенном повышении температуры, если только изучаемое тело не подвергается слишком сильному сжатию. Согласно теории Ван-дер-Ваальса аналогичное влияние должно оказывать и увеличение объема при не слишком низких температурах. К этому вопросу мы еще вернемся в § 4.

### § 3. ПОСТЕПЕННОСТЬ В АМОРФИЗАЦИИ ЖИДКОСТИ ПРИ ПОВЫШЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ ИЛИ ПРИ УВЕЛИЧЕНИИ ОБЪЕМА

Типичным, точнее, термодинамически равновесным, состоянием твердых тел является состояние кристаллическое, характеризуемое правильным расположением частиц. Эта правильность, как мы видели выше, нарушается лишь в незначительной степени при приближении в точке плавления вследствие образования дырок, или диссоциации частиц. В случае простых тел или бинарных ионных соединений, к которым относились соображения двух предыдущих параграфов, аморфное твердое состояние до сих пор

не удалось осуществить. При постепенном охлаждении соответствующих жидкостей последние — иногда после довольно значительного переохлаждения — обязательно закристаллизовываются.

Прерывный характер процесса кристаллизации связывался до последнего времени с представлением о том, что жидкости, даже в непосредственной близости к температуре кристаллизации, совершенно лишены какой-либо правильности в своей структуре, т. е. в смысле расположения своих частиц (атомов, ионов, молекул) столь же аморфны, как и газы.

Это представление о полной аморфности жидкостей подкреплялось тем сближением между жидким и газообразным состоянием, которое было осуществлено знаменитой теорией Ван-дер-Ваальса и которое прочно укоренилось в физике за последние десятилетия.

Но если верно то, что с точки зрения теплового движения жидкости при понижении температуры (или уменьшении объема) постепенно переходят из чисто газообразного состояния в состояние все более и более „твердообразное“, то представление о том, что в отношении своей структуры они при этом остаются совершенно аморфными, т. е. абсолютно „газообразными“, становится более чем сомнительным.

Поскольку от совершенно свободного, кочевого движения при высоких температурах и больших объемах, нарушающего лишь столкновениями друг с другом, частицы жидкости переходят к все более оседлому образу жизни, сводящемуся к колебаниям около все реже и реже изменяющихся положений равновесия, эти положения равновесия должны постепенно приобретать все большую и большую правильность, приближающуюся к той правильности, которая характеризует расположение частиц — или, вернее, их положений равновесия — в идеальных кристаллических телах.

Таким образом мы, естественно, приходим к мысли, что представление о полной аморфности жидкостей является лишь идеализацией, относящейся к предельному случаю очень высоких температур (близких к критической) и больших объемов, и что при понижении температуры или при уменьшении объема жидкости из газообразных постепенно становятся твердообразными не только в отношении характера своего теплового движения, но и в отношении возрастающей правильности — или, если угодно, „кристалличности“ своей структуры.

Это представление получило в последние годы непосредственное подтверждение в рентгенограммах, даваемых различными жидкостями, как сложными (Стюарт), так и простыми (Кэзом, Дебай и Мекке, Берналь и Фаулер) \*. Так например, исследование рентгенограмм жидкой ртути показывает, что атомы ее располагаются приблизительно таким же образом, как дробинки, насыпанные в стакан и прижимаемые друг к другу силой тяжести и давлением стенок. При этом, как известно, получается плотно упакованная гексагональная структура, в которой каждая дробинка

\* См. В. И. Даикилов, Рассеяние рентгеновых лучей в жидкостях, ОНТИ, 1935.

окружена 12 правильно расположенными соседями. Если бы относительное расположение атомов в жидкой ртути в точности совпадало с расположением дробинок в стакане, то по своей структуре жидкая ртуть ничем не отличалась бы от идеального кристаллического тела с соответствующей гексагональной решеткой.

В действительности, однако, рентгенограмма ртути (так же, как и всех других жидкостей) состоит не из отдельных пятен, соответствующих определенно ориентированным кристаллическим плоскостям, но из нескольких кругов, напоминая в этом отношении рентгенограммы кристаллических порошков или микрокристаллических структур, состоящих из большого числа мелких кристалликов во всевозможных ориентациях.

Как известно, в последнем случае по ширине дифракционных кругов на рентгенограмме можно судить о размерах кристалликов. В случае рентгенограммы жидкостей, в частности жидкой ртути, эти круги оказываются более широкими, чем те, которые получились бы от совокупностей кристалликов наименьших мыслимых размеров (например, состоящих из групп по 13 атомов — центрального и 12 соседей). Далее, ширина этих кругов увеличивается с увеличением угла рассеяния так, как если бы размеры кристалликов при этом сокращались.

Отсюда ясно, что жидкость — и в частности жидкая ртуть — не представляет собой ни монокристалла, ни агрегата мелких кристалликов определенной величины. Структура ее не является ни монокристаллической, ни микрокристаллической. Но вместе с тем она не является и чисто аморфной. В последнем случае все положения атомов вокруг одного из них были бы равновероятными. Анализ же рентгенограммы жидкой ртути показывает, что первые несколько слоев атомов, окружающих какой-либо произвольно взятый атом, располагаются вокруг него преимущественно на тех же расстояниях, как и в монокристаллах, но с значительным разбросом (т. е. частью несколько ближе, частью несколько дальше, чем следовало бы).

Как показал Кратки, разброс этот быстро возрастает с увеличением расстояния, в соответствии с законом сложения случайных смещений, т. е. так, что среднее смещение атомов от тех положений, которые они должны были бы занимать по отношению к исходному в правильно построенной кристаллической решетке, возрастает пропорционально квадратному корню из расстояния, причем, как это показал В. Е. Лашкарев, распределение смещений около этого среднего или наиболее вероятного положения определяется гауссовым законом случайных ошибок.

Такого рода структуру мы будем называть „псевдокристаллической“ или „кристаллообразной“.

Заметим, что степень кристаллообразности, определяемая средним значением „разброса“ ближайших соседей исходного атома, уменьшается с понижением температуры, так что с приближением температуры к температуре кристаллизации жидкость становится все более и более кристаллообразной.

Сравнение кристаллообразной структуры жидкостей с кристаллической — точнее, с монокристаллической — структурой твердых тел можно провести с двух различных точек зрения, в зависимости от того, обращаем ли мы внимание на расположение атомов, далеких от исходного („дальняя корреляция“) или близких к нему („ближняя корреляция“). С первой точки зрения между структурами обоих типов существует непроходимая пропасть. В самом деле, в монокристалле правильность расположения сохраняется на сколь угодно больших расстояниях: при удалении от исходного атома вдоль любой прямой линии мы получаем правильное чередование атомов — или, вернее, их положений равновесия — с одной и той же периодичностью на сколь угодно больших расстояниях. В кристаллообразной же структуре правильность расположения по отношению к исходному атому более или менее быстро исчезает по мере удаления от него, так что система кристаллических осей, проведенных от одного атома к трем из его соседей, по мере удаления от исходного атому не только деформируется неправильным образом, но и неправильным образом поворачивается (вот почему рентгенограммы жидкостей до некоторой степени похожи на рентгенограммы микрокристаллических твердых тел).

Эта точка зрения „дальней корреляции“ имеет значение для сравнения свойств жидкости с теми свойствами кристаллических твердых тел, которые зависят существенным образом от сохранения или исчезновения правильной периодичности в расположении частиц на больших расстояниях. Сюда относятся такие свойства, как электропроводность (в случае металлов и в особенности электронных полупроводников) или механические свойства, проявляющиеся в виде течения у жидкостей и в виде пластических сдвигов у твердых тел, особенно у монокристаллов.

Заметим, что в отношении пластических свойств монокристаллы существенным образом отличаются от микрокристаллических агрегатов, что находится в соответствии с наличием дальней корреляции у первых и отсутствием ее у последних.

Однако в отношении целого ряда других физических свойств: механических (например, сжимаемости или прочности на разрыв), тепловых (например, теплоемкости или коэффициента расширения), электрических и магнитных, между монокристаллом и микрокристаллическим агрегатом, существенных различий не имеется\*.

При сравнении жидкости с твердым телом в отношении свойств этого рода, обусловленных в основных чертах взаимодействием ближайших частиц (как известно, междучастичные силы чрезвычайно быстро убывают с увеличением расстояния), точка зрения дальней корреляции утрачивает всякий смысл. Если же стать на

\* Рассматриваемая нами классификация свойств твердых и жидких тел совпадает с той, которая давно уже применяется к твердым телам; при этом свойства первой категории называются „структурно-чувствительными“, а свойства второй категории — „структурно нечувствительными“.

точку зрения „ближней корреляции“, то разница между кристаллической структурой твердого тела и „кристаллообразной“ структурой жидкости — особенно вблизи температуры кристаллизации — окажется не качественной, но количественной, постепенно возрастающей с повышением температуры жидкости или с увеличением ее объема, пока, наконец, выше критической температуры и при достаточно большом объеме жидкость не станет совершенно аморфной.

Постепенное возрастание кристаллообразности жидкости при понижении температуры или уменьшении объема можно продолжать и за пределы температуры кристаллизации — экспериментально, — пользуясь переохлаждением жидкостей, теоретически — постепенно уменьшая статистический разброс в положениях частиц вокруг одной из них и тем самым вводя корреляцию, пока, наконец, мы не получим строго кристаллической структуры.

Следует заметить, что дезориентация различных элементарных ячеек кристаллообразной структуры (т. е. неодинаковая ориентация этих ячеек, обусловливающая появление кругов на рентгенограммах жидкостей) не должна непременно рассматриваться как результат постепенного искривления осей кристалла по мере продолжения их от исходной ячейки к следующим.

В кристаллообразной структуре подобные линии не могут быть проведены однозначным образом. Основной причиной декоординации, характеризующей подобную структуру, является, как мне кажется, образование дырок и диссоциированных атомов, рассмотренное нами в § 1: при достаточно большом числе тех и других и отсутствии какой-либо правильности в их распределении ог дальней корреляции не останется ни следа, и элементы решетки в разных местах будут казаться ориентированными различным образом. Для того чтобы уяснить себе это обстоятельство, достаточно представить себе карре солдат, стройное расположение которого нарушено тем, что, скажем, одна четвертая часть солдат отходит от своих мест на половину расстояния, отделяющего каждого из них от одного из его четырех соседей. При беспорядочном распределении подобных „порядконарушителей“ стройное карре превратится в толпу, в которой мы сможем уловить некоторую степень координации лишь в непосредственной близости от каждого индивидуума.

В твердом состоянии — до температуры плавления — расстройство координации, или степень аморфизации, остается, как мы видели выше, крайне незначительным. В жидкости, выше температуры кристаллизации, это расстройство координации оказывается сразу весьма значительным, но все же еще очень далеким от предела, соответствующего полной аморфизации, к которому оно приближается лишь постепенно по мере повышения температуры или увеличения объема жидкости.

Этим постепенным и притом (как показывают рентгенограммы жидкостей) весьма быстрым возрастанием степени аморфизации жидкости с повышением температуры объясняется то обстоятельство

(уже отмеченное в § 2), что теплоемкость жидкостей при температурах, не слишком далеких от температуры кристаллизации, всегда бывает больше теплоемкости соответствующих твердых тел (у ртути, например, на несколько процентов, у олова — на 13, у свинца — на 25, а у воды — на 100%). Эта дополнительная теплоемкость соответствует прогрессирующей „аморфизацией“ кристаллообразной структуры жидкости, аморфизации, которая лишь на чинается при плавлении (а не завершается им, как это обычно принято думать). Повышенная теплоемкость жидкостей соответствует энергии аморфизации, часть, и притом обычно лишь небольшая часть, которой обнаруживается в виде скрытой теплоты плавления.

Другой характерной особенностью жидкостей, связанной с относительной рыхлостью их структуры, является, как показал Бриджмен, их аномально высокая сжимаемость: при обычных давлениях она превосходит сжимаемость соответствующих твердых тел примерно в 15 раз. Эта повышенная сжимаемость исчезает при давлениях, превышающих 2000 *atm*. Было бы интересно проследить, каким образом меняется при этом рентгенограмма жидкостей.

В заключение этого параграфа мы должны отметить еще одно обстоятельство. Кристаллообразная структура жидкостей не всегда совпадает по своему типу с кристаллической структурой соответствующих твердых тел. Так например, ртуть в твердом состоянии кристаллизуется в виде ромбоэдрической решетки, а не в гексагональной решетке плотно упакованного типа, которая характеризует жидкую ртуть.

Точно так же жидкая вода обладает структурой, аналогичной структуре кварца, тогда как льду присуща решетка тридимитного типа. Таким образом плавление твердых тел бывает связано не только с аморфизацией исходной кристаллической решетки, но в ряде случаев — особенно у простых веществ — и с изменением типа решетки, аналогичным аллотропическим модификациям в твердой фазе.

#### § 4. ТЕОРИЯ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Механизм плавления твердых тел или кристаллизация жидкостей оставался до сих пор совершенно непонятен. Мы имели лишь формальную термодинамическую теорию, позволявшую связать температуру плавления (или кристаллизации) с внешним давлением. При этом, однако, оставался совершенно невыясненным вопрос о том, почему плавление — при заданном внешнем давлении — осуществляется дискретным образом при вполне определенной температуре, а не в некотором температурном интервале.

До тех пор, пока жидкое состояние считалось качественно отличным от твердого, до тех пор, пока оно как в отношении характера теплового движения, так и в отношении структуры считалось „газообразным“ (отличаясь от последнего лишь большой

плотностью), а не „твердообразным“, эта дискретность перехода из твердого состояния в жидкое представлялась вполне естественной.

Мы видели, однако, что в действительности различие между твердым и жидким состояниями имеет скорее количественный, а не качественный характер, подобно различию между жидкостями и газами.

Последнее обстоятельство не мешает, однако, как мы знаем, дискретности процессов испарения (кипения) жидкости и конденсации пара. Согласно теории Ван-дер-Ваальса жидкое и газообразное состояния являются предельными формами некоторого качественно единого абсолютно-аморфного „жидко-газообразного“ состояния, плотность или объем которого при заданной температуре может принимать все промежуточные значения между теми, которые соответствуют обеим предельным формам.

При этом, однако, изменение объема связано с весьма своеобразным изменением внешнего давления, которое показано сплошной кривой на рис. 1 и которое характеризуется наличием промежуточной области  $BD$ , где возрастание объема происходит не при уменьшении давления, а наоборот, при его увеличении. Эта область состояний оказывается механически неустойчивой. В результате при изотермическом увеличении объема „жидко-газообразное“ тело в некоторой точке  $A$  расщепляется на жидкость с удельным объемом  $V_1$  и на газ с удельным объемом  $V_2$ , соответствующим точке  $E$ , в которой кривая Ван-дер-Ваальса пересекается прямой, проведенной из  $A$  параллельно оси абсцисс. Увеличение объема сопровождается при этом постепенным увеличением количества газовой фазы за счет жидкой фазы, пока, наконец, при  $V_1 = V_2$  вся жидкость не превратится в пар. Положение прямой  $AE$ , характеризующей испарение жидкости, определяется при этом условием равенства площадей  $ABC$  и  $CDE$ .

Если, таким образом, принципиальная непрерывность между газообразным и (идеализированным) жидким состоянием в связи с неустойчивостью промежуточных состояний „жидко-газообразного“ тела приводит фактически к разрывному процессу испарения жидкости или конденсации пара, то возникает вопрос, нельзя ли аналогичным образом объяснить наблюдаемую на опыте разрывность перехода из жидкого состояния в твердое, учитывая тот факт (выясненный в предыдущих параграфах), что жидкость при охлаждении или сжатии постепенно утрачивает сходство с газом и становится все более и более „твердообразной“.

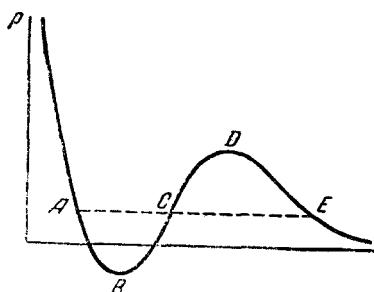


Рис. 1.

Для того чтобы оформить эту идею, необходимо прежде всего постулировать — подобно тому, как это делается в теории Ван-дер-Ваальса — существование непрерывного ряда состояний, промежуточных между жидким и твердым не только в отношении плотности (или объема), но также и в отношении характера теплового движения и дальнейшего упорядочения кристаллообразной структуры, которая наблюдается у жидкостей вблизи температуры кристаллизации.

С точки зрения изложенных выше представлений о частичной аморфизации твердых тел вблизи температуры плавления эта гипотеза представляется вполне естественной\*.

Затем необходимо показать, что при постепенном увеличении объема подобного „твердо-жидкого“ тела внешнее давление (при постоянной температуре) изменяется по кривой, аналогичной кривой Ван-дер-Ваальса, переходя сначала через минимум, а затем через максимум, как показано на рис. 1.

Если мы будем постепенно растягивать кристалл равномерно по всем направлениям, то согласно обычным представлениям, он, в конце концов, должен будет разорваться. Однако еще задолго до этого разрыва, требующего теоретически увеличения объема примерно на 15%, кристалл начнет утрачивать свою правильную структуру, если только его температура выше абсолютного нуля. В самом деле, при увеличении междуатомных расстояний уменьшается энергия, которую нужно затратить для диссоциации кристалла, в частности для образования в нем дырок или диссоциированных атомов: по мере расширения междоузлий в них оказывается все больше и больше мест для диссоциированных атомов. Мы видим, следовательно, что при изотермическом расширении кристалла во все стороны степень его аморфизации должна возрастать так же, как и при повышении температуры; другими словами, он должен при этом постепенно приближаться по своей структуре к жидкостям.

Если бы давление, производимое кристаллом при данном его объеме, с увеличением объема монотонно убывало, мы имели бы непрерывный переход из твердого состояния с маленьким объемом и большей правильностью структуры в жидкое состояние с большим объемом и ничтожной правильностью структуры.

Легко, однако, показать, что тепловые колебания атомов около положений равновесия, определяемых их средними расстояниями друг от друга, приводят к тому, что при не слишком низких температурах давление кристалла с увеличением его объема сначала уменьшается до некоторого минимума, затем возрастает до некоторого максимума, после чего начинает монотонно спадать.

\* Тот факт, что у некоторых веществ, например ртути или воды, плавление сопровождается изменением типа кристаллической решетки, не противоречит нашей гипотезе; можно полагать, что это изменение, совершенно аналогичное аллотропическим превращениям в твердой фазе, наступает при некотором промежуточном состоянии (объеме) „твердо-жидкого“ тела.

Этот результат объясняется следующим образом. Силы, удерживающие каждый атом около его среднего положения, несимметричны по отношению к относительным смещениям в сторону приближения, а именно: в первом случае они возрастают медленнее, чем во втором. Этим объясняется тот факт, что при нагревании, т. е. при увеличении амплитуды тепловых колебаний атомов, твердые тела расширяются. Тот же самый факт можно истолковать как результат давления, обусловленного тепловыми колебаниями в связи с отрицательным давлением, связанным с общим расширением тела, т. е. с увеличением расстояния между средними положениями атомов. Тепловое давление прямо пропорционально абсолютной температуре и возрастает с увеличением объема ввиду того, что это увеличение увеличивает указанную выше асимметрию междуатомных сил. Возрастание теплового давления при увеличении объема прекращается лишь благодаря аморфизации тела (в противном случае, т. е. при сохранении идеально правильной структуры, оно возрастало бы до бесконечности в точке разрыва). Накладываясь на монотонное спадание статического давления (зависящего от средних расстояний между атомами), тепловое давление и обусловливает — при не слишком низких температурах — форму изотермы (давление — объем) для „твёрдо-жидкого“ тела, сходную с формой изотермы Ван-дер-Ваальса для тела „жидко-газообразного“.

Следствие этого в первом случае так же, как и во втором, переход из твердого состояния в жидкое фактически осуществляется прерывным путем при вполне определенном давлении, соответствующем пунктирной горизонтальной линии на рис. 1. При этом постепенно увеличивающаяся часть тела переходит от почти правильного кристаллического строения с меньшим удельным объемом к „кристаллообразному“ строению с большим объемом.

Разница между изложенной теорией плавления и кристаллизации и Ван-дер-Ваальсовской теорией испарения жидкости и конденсации пара заключается лишь в следующем. Согласно теории Ван-дер-Ваальса выше определенной температуры, называемой критической, колебание изотерм (давление — объем) исчезает. При этом исчезает различие между газообразным и жидким состояниями, они сливаются в единое „жидко-газообразное“ состояние, устойчивое при всех промежуточных объемах. В нашем же случае это колебание изотерм, поскольку оно непосредственно вызывается тепловым движением, исчезает не выше определенной температуры, а наоборот, ниже определенной температуры. Таким образом ниже этой температуры, которую можно назвать критической температурой плавления или кристаллизации, переход тела из кристаллического состояния в аморфное (которое в зависимости от температуры может быть и жидким и твердым в смысле § 2) должен осуществляться непрерывным образом. Обе критические температуры не имеют, вообще говоря, ничего общего друг с другом. Отсюда понятно, что всякое тело может быть получено в твердом кристаллическом состоянии при темпе-

ратуре выше критической температуры в обычном смысле слова (т. е. в смысле теории Ван-дер-Ваальса), если только его подвергнуть достаточно большому давлению. Это обстоятельство, как уже упоминалось выше, было в последние годы проверено на опыте Симоном в случае водорода и неона.

Мы видим, таким образом, что жидкое состояние представляет собой промежуточное звено между твердым кристаллическим и газообразным состояниями. В принципе переход между всеми тремя состояниями путем изменения объема при постоянной температуре является непрерывным. Практически мы наблюдаем в нем один или два разрыва благодаря неустойчивому характеру промежуточных состояний, связанных с уменьшением давления при сжатии. Существуют вещества, у которых изотерма (кривая давление — объем) в определенных границах температуры дает не два, а большее число колебаний; такие вещества наряду с обычными тремя агрегатными состояниями встречаются в состояниях промежуточного характера, например в форме „жидких кристаллов“ (или „анизотропной жидкости“).

Надо полагать, что жидкокристаллическая фаза может быть связана с твердой кристаллической и с обычной жидкой фазой непрерывным рядом промежуточных состояний неустойчивого типа таким же образом, как жидккая фаза связывает друг с другом твердую и газообразную.

Из нашей теории вытекает еще одно любопытное следствие, именно: возможность получить любые вещества в твердом аморфном состоянии, что, как известно, в случае простых веществ, например металлов, до сих пор не удавалось. Причину этой неудачи следует усматривать в том же обстоятельстве, как и причину неудачи прежних попыток сконденсировать так называемые постоянные газы. В последнем случае неудача объяснялась тем, что эти газы сжимались при температуре выше их критической температуры.

Неудача попыток получения металлов и других простых тел в твердом аморфном состоянии объясняется, по всей вероятности, тем, что эти вещества исследовались либо при температурах выше критической температуры кристаллизации, либо только при обыкновенном положительном давлении. Между тем для получения этих веществ в аморфном состоянии их необходимо подвергнуть отрицательному давлению, охладив ниже критической температуры кристаллизации.

Это предсказание теории еще не было подвергнуто экспериментальной проверке вследствие трудности осуществления отрицательного давления значительной величины.

### § 5. Дополнительные замечания

Изложенные выше соображения и результаты относятся преимущественно к простым телам — металлам и инертным элементам — и лишь отчасти к солеобразным соединениям и более сложным веществам.

Не останавливаясь на подробном рассмотрении относящихся сюда вопросов, я хотел бы отметить лишь одно обстоятельство, характерное для веществ, состоящих из простых молекул небольшого размера (например,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ) или содержащих простые ионные радикалы ( $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  и т. д.), а именно: строение подобных веществ характеризуется не только положением центров тяжести молекул (или радикалов), но в равной мере и их ориентацией по отношению друг к другу.

В кристаллическом состоянии при низких температурах эти ориентации распределены столь же правильным образом, как и положения центров тяжести. При этом я имею в виду средние или равновесные ориентации, около которых молекулы (или, вернее, радикалы) могут совершать малые качания, подобно тому, как центры тяжести их колеблются около определенных положений равновесия.

При повышении температуры или увеличении объема тела (т. е. среднего расстояния между молекулами) амплитуда этих вращательных качаний должна постепенно увеличиваться и притом катастрофическим образом, так как увеличение ее сопровождается уменьшением среднего ориентирующего эффекта, который каждая молекула испытывает со стороны остальных.

Результатом этого может явиться процесс, который представляется естественным назвать „ориентационным плавлением“ ввиду его аналогии с обычным плавлением. Процесс этот сводится к тому, что при определенной температуре, зависящей от внешнего давления (или в некотором узком интервале температур), молекулы от правильного, „кристаллического“ распределения своих равновесных ориентаций переходят к распределению неправильному, или, вернее, не в полне правильному, которое можно трактовать как „кристаллообразное“ и которое должно постепенно утрачивать остатки правильности при дальнейшем повышении температуры (или увеличении объема).

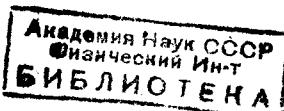
Это явление на самом деле наблюдается у целого ряда веществ, обнаруживаясь обычно в виде резкой аномалии теплоемкости, которая обычно — в очень узком интервале температур — сначала быстро возрастает до очень большого значения, а затем стремительно падает, возвращаясь к значениям обычного порядка величины. Площадь аномалии представляет собой меру энергии „ориентационной аморфизации“ и соответствует скрытой теплоте плавления. Таким образом рассматриваемое тело остается кристаллическим в отношении расположения центров тяжести своих молекул, но превращается в кристаллообразное или даже аморфное в отношении их ориентации.

Характер теплового движения или, вернее, той части его, которая соответствует вращению молекул, может при этом не испытывать существенного изменения, так же, как характер колебательного движения центров тяжести молекул при обычном плавлении. Таким образом мы должны себе представить, что „дезориентированные“ молекулы выше температуры ориентационного плавления

не переходят к свободному вращению, как это имеет место в случае газов (и как предполагалось ранее Паулингом), но продолжают совершать малые колебания около некоторых средних ориентаций, время от времени меняющихся.

Этот же самый характер вращательное движение молекул должно, вообще говоря, сохранять и после обычного расплавления кристалла, т. е. в жидкой фазе. В частности это относится, например, к молекулам такой жидкости, как вода. Прежнее представление о свободном „газообразном“ вращении молекул в жидкой воде должно быть заменено, как особенно подчеркнул в последнее время Дебай, представлением о вращательных качаниях молекул воды около некоторых более или менее неправильно (или, наоборот, более или менее правильно) распределенных равновесных ориентаций, которые время от времени резко изменяются.

Это представление приводит к существенно новым результатам в вопросе о диэлектрической постоянной и диэлектрических потерях в воде и других полярных жидкостях.



Редактор Э. В. Шпольский.

Техн. редактор В. Н. Диков.

ОНТИ № 41. Индекс Т-60. Тираж 3125 + 50 отд. отт. Сдано в набор 17/X 1936 г. Подп. в печ. 17/XII 1936 г. Формат бумаги 62 × 94. Уч.-изд. л. 13,5. Бум. лист. 43/8 + 1 вкл. Печ. зн. в бум. л. 101 000. Заказ № 1 90. Уполном. Главл. № В-51806. Выход в свет декабрь 1936 г.

3-я тип. ОНТИ им. Бухарина. Ленинград, ул. Моисеенко, 10.