

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

536.421.4

## ПЛАВЛЕНИЕ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

С. М. Стишов

Плавление занимает особое положение в общей системе фазовых переходов как универсальное физическое явление, которое может быть обнаружено практически у всех веществ. В этом отношении плавление можно сравнить только с кипением, которое столь же универсально. Более существенна еще одна особенность плавления, на этот раз не имеющая аналогов, заключающаяся в том, что плавление представляет собой результат конкуренции между двумя конденсированными и вместе с тем принципиально различными состояниями вещества: жидкостью и твердым телом. Совершенно естественно, что это явление не могло не привлечь внимания. В результате кропотливой работы многих исследователей сейчас накоплено большое количество экспериментальных фактов и эмпирических обобщений, касающихся плавления и кристаллизации (см., например, <sup>1</sup>). Тем не менее все обилие экспериментального материала пока мало способствовало созданию сколько-нибудь приемлемой теории плавления, которая могла бы объединить уже известные факты и предсказать какие-либо новые стороны явления. Если не рассматривать известных трудностей строгого статистического подхода к проблеме фазового перехода вообще, то подобная ситуация связана прежде всего с отсутствием достаточно пригодных моделей жидкого состояния, качественно верно отражающих реальность <sup>2-4</sup>. Совершенно очевидно, что в этих условиях исследование влияния давления на температуры плавления представляет большой познавательный интерес и может привести к открытию новых и, возможно, неожиданных явлений.

В данном обзоре мы попытаемся изложить и в какой-то мере критически обобщить экспериментальный материал, касающийся плавления веществ при высоких давлениях.

## I. ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ СВЕДЕНИЯ О ПЛАВЛЕНИИ

Плавление, так же как и кристаллизация, происходит при строго определенной температуре и сопровождается скачкообразным изменением объема и энтропии. Следует обратить внимание на существенную кинетическую особенность процесса плавления, связанную с тем, что при нагревании с поверхности перегрев кристалла выше точки плавления практически невозможен, причем в этих условиях плавление начинается всегда с поверхности кристалла. Определяющая роль поверхности здесь несомненна и сводится к снижению до нуля энергии активации для образования поверхностного зародыша (тонкой жидкой пленки) <sup>2, 5</sup>.

Эта особенность плавления, рассматриваемая вне связи с кинетическими условиями, заставила некоторых исследователей считать, что в точке плавления твердое тело абсолютно неустойчиво <sup>6</sup>.

Прежде всего следует заметить, что любое тело, не находящееся во внутреннем равновесии, не может быть в состоянии равновесия с каким-либо другим телом. Однако наблюдения за существованием жидкости и кристалла в точке плавления не оставляют сомнения в том, что это существование имеет равновесный характер. Далее, имеются доказательства, что если кристалл нагревать изнутри, чтобы его поверхность была холоднее, чем внутренние части, то перегрев может быть осуществлен<sup>7, 8</sup>. Аналогичные результаты могут быть получены при плавлении под действием давления при постоянной температуре<sup>8</sup>.

Таким образом, плавление есть типичный фазовый переход I рода с метастабильными состояниями, существующими по обе стороны от точки перехода, а сама точка перехода определяется равенством соответствующих термодинамических потенциалов. Так же как и в случае других фазовых переходов I рода, здесь справедливо уравнение Клаузуса — Клапейрона

$$\frac{dT}{dP} = \frac{\Delta V}{\Delta S}, \quad (1)$$

где  $T$  и  $P$  — температура и давление плавления,  $\Delta V$  и  $\Delta S$  — изменение объема и энтропии при плавлении. Энтропия жидкой фазы всегда больше \*), чем энтропия кристалла, и поэтому изменение энтропии при плавлении всегда положительно:

$$\Delta S_{\text{пл}} > 0. \quad (2)$$

Изменение объема при плавлении может быть как положительным, так и отрицательным, и поэтому наклон кривой плавления  $dT/dP$ , как это следует из (1) и (2), также может иметь разные знаки и полностью определяется знаком изменения объема.

Чтобы дать представление о порядке изменения величин объема и энтропии при плавлении, в табл. I приведены соответствующие данные для ряда элементов. В этой же таблице приводится начальный наклон кривых плавления, вычисленный как отношение  $\Delta V/\Delta S$  в соответствии с уравнением (1).

Кроме того, полезно сравнить между собой некоторые структурные характеристики твердых тел и соответствующих жидкостей. С этой целью в табл. II собраны сведения о количестве ближайших соседей или координационном числе атомов в твердых телах и в жидкостях и о кратчайших межатомных расстояниях. Следует напомнить, что принципиальные различия структур жидкости и кристалла делают проводимое сравнение весьма условным, хотя бы вследствие того, что само понятие координационного числа имеет различный смысл при описании кристаллов и жидкостей<sup>4</sup>.

Основным источником информации о структуре жидкости является радиальная функция распределения, которая может быть вычислена из данных по рассеянию жидкостью рентгеновских лучей и нейtronов. Функция радиального распределения  $g(r)$  определяет вероятность нахождения некоторой частицы жидкости на расстоянии от  $r$  до  $r + dr$  от другой фиксированной частицы и дается соотношением

$$dW(r) = g(r) \frac{4\pi r^2 dr}{V}.$$

Функция  $g(r)$  осциллирует с затуханием вокруг значения, равного единице, и обычно демонстрирует два или три отчетливых максимума, указывающих на существование ближней упорядоченности и определяющих средние расстояния от данной фиксиро-

\*) Одно из исключений из этого правила связано с упорядочиванием ядерных спинов в жидкоком Не<sup>3</sup> при очень низких температурах<sup>9, 10</sup>.

Таблица I  
Изменение объема и энтропии при плавлении<sup>11-13</sup>

Элемент	Кристаллическая структура	$\frac{\Delta V}{V}$	$\Delta S$ , кал/моль·град	$\frac{dT}{dP}$ , град/ $\kappa\Gamma \cdot \text{см}^{-2}$
Литий	Объемноцентрированная кубическая	0,0165	1,59	0,0032
Натрий	То же	0,025	1,68	0,0084
Калий	» »	0,0255	1,65	0,0166
Рубидий	» »	0,025	1,79	0,0183
Цезий	» »	0,026	1,69	0,0252
Алюминий	Гранецентрированная кубическая	0,060	2,74	0,0054
Медь	То же	0,0415	2,30	0,0032
Серебро	» »	0,038	2,19	0,0044
Золото	» »	0,051	2,21	0,0058
Свинец	» »	0,035	1,90	0,0081
Магний	Гексагональная плотноупакованная	0,041	2,31	0,0062
Цинк	То же	0,042	2,55	0,0036
Кадмий	» »	0,040	2,44	0,0052
Индий	Тетрагональная гранецентрированная	0,020	1,82	0,0042
Олово	Тетрагональная объемноцентрированная	0,028	3,41	0,0031
Сурьма	Ромбоэдрическая	-0,0095	5,25	-0,00078
Висмут	»	-0,0335	4,78	-0,0035
Германий	Кубическая алмазная	-0,05	6,28	-0,0026
Галлий	Ромбическая	-0,032	4,41	-0,0020
Аргон	Гранецентрированная кубическая	-0,144	3,35	0,0255
Криптон	То же	0,151	3,36	0,0322
Ксенон	» »	0,151	3,40	0,0398

ванной частицы до частиц, расположенных в первой, второй и т. д. координационных сферах. Число частиц в соответствующих координационных сферах можно подсчитать с помощью интеграла

$$\int_{r_1}^{r_2} g(r) 4\pi r^2 \frac{N}{V} dr,$$

где  $r_1$  и  $r_2$  — координаты минимумов функции  $g(r)$ .

В противоположность этому функция радиального распределения в кристаллах носит резко выраженный разрывный характер, так что вероятность нахождения атомов вне определенных положений практически равна нулю.

Тем не менее мы будем говорить о близости или, наоборот, о различии структур жидкости и кристалла, однако под этим мы будем понимать только сходство и различие средних координационных чисел и межатомных расстояний.

При совместном рассмотрении табл. I и II устанавливаются интересные корреляции между структурой жидкости, возникающей в результате плавления, и изменениями термодинамических свойств. При плавлении веществ с плотноупакованными структурами координационное число в жидкости приобретает меньшее значение, чем в кристалле, а межатомные расстояния существенно не меняются. Объемный скачок при этом достигает 4—15% и в значительной степени определяется координационным

Таблица II

Структурная характеристика некоторых твердых тел и их расплавов<sup>14-18</sup>

Элемент	Твердое состояние			Жидкое состояние		
	температура, °К	координационное число	межатомное расстояние, Å	температура, °К	среднее координационное число	среднее межатомное расстояние, Å
Литий		8	3,03	453,7	9,5	3,15
Натрий		8	3,72	373	9,0	3,82
Калий		8	4,50	338	9,0	4,64
Рубидий	100 *)	8	4,87	313	9,5	4,97
Цезий	100	8	5,24	303	9,0	5,31
Алюминий		12	2,86	973	10,6	2,96
Медь		12	2,55	1373	11,5	2,56
Серебро		12	2,88	1323	11,0	2,86
Золото		12	2,88	1350	11,0	2,85
Свинец		12	3,49	623	11,7	3,38
Магний	6+6		3,19+3,20	933	10,0	3,35
Цинк	6+6		2,66+2,50	733	10,8	2,94
Кадмий	6+6		2,97+3,29	623	8,3	3,06
Индий	4-8		3,24-3,37	433	8,5	3,30
Олово	4-2+4		3,02+3,17-3,76	505	8,2	3,26
Сурьма	3+3		2,87+3,37	938	6,1	3,12
Висмут	3+3		3,10+3,47	558	7,6	3,35
Германий		4	2,44	1273	8,0	2,7
Галлий	1+2+2+2		2,44+2,71+ +2,74+2,80	293	11,0	2,77
Аргон	40	12	3,83	86,3	8,2	3,9
Криптон	20,5	12	3,95	117	8,5	4,02
Ксенон	88	12	4,40		~8,3	4,43

\*) Температура в этой графе указывается только в том случае, если она сильно отличается от комнатной.

числом в жидкости. При плавлении веществ с относительно рыхлыми структурами проявляется вполне четкая тенденция к увеличению координационного числа и к уменьшению объемного изменения. В случае же значительного увеличения координационных чисел, что естественно возможно только для первоначально весьма рыхлых структур, объемный скачок может изменять знак. При этом в соответствии с правилами шаровых упаковок увеличиваются также и межатомные расстояния.

Материал, приведенный в таблицах, убеждает, что изменения термодинамических и структурных свойств при плавлении в достаточной степени индивидуальны, и поэтому мы не вправе рассчитывать на существование какого-либо универсального закона, типа закона соответственных состояний, для плавления, одинаково применимого ко всем веществам.

Однако для отдельных групп элементов или соединений, объединенных между собой одинаковым характером взаимодействия и общими кристаллохимическими чертами, такие закономерности могут существовать. Более того, можно думать, что при очень высоких давлениях, когда все вещества приобретут одну из плотноупакованных структур, а взаимодействие между атомами будет определяться только отталкивающей частью потенциала взаимодействия, с необходимостью должны обнаружиться общие фундаментальные черты явления плавления как в отношении формы кривой плавления, так и в отношении изменения различных термодинамических свойств при плавлении. По всей вероят-

ности, надежда обнаружить эти фундаментальные свойства плавления и заставляет исследователей изучать плавление веществ при все более высоких давлениях. Немаловажным стимулом здесь является также и стремление к решению ряда геофизических и технологических проблем.

## II. ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПОВЕДЕНИИ КРИВОЙ ПЛАВЛЕНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

В настоящее время пока еще не существует общепринятой и строго обоснованной концепции о поведении кривой плавления при высоких давлениях. Имеющиеся, скорее всего интуитивные, представления сводятся в своем большинстве к идеям о неограниченном возрастании температуры плавления при повышении давления и сохранении термодинамических характеристик плавления как фазового перехода I рода при самых высоких давлениях. Одновременно с этим имеет некоторое распространение и старая гипотеза о том, что кривая плавления, так же как и кривая кипения, заканчивается в критической точке<sup>19-22</sup>.

Напомним, что в общем случае можно рассматривать два типа критических точек, в которых кончается фазовый переход I рода<sup>23</sup>: 1) критическая точка I типа, аналогичная критической точке на кривой кипения, выше которой отсутствует всякая прерывность свойств системы; 2) критическая точка II типа, в которой фазовый переход I рода превращается в фазовый переход II рода.

Невозможность критической точки I типа для плавления в настоящее время достаточно очевидна и может быть сформулирована на основе аргументов, предложенных в 1937 г. Л. Д. Ландау<sup>23</sup>. Отсутствие дальнего порядка в жидкости приводит к полной изотропности последней, в то время как кристаллы всегда анизотропны. Следовательно, переход от жидкости к кристаллу связан с исчезновением ряда элементов симметрии. Но поскольку постепенное исчезновение элементов симметрии невозможно, то невозможен и постепенный переход от жидкости к кристаллу.

Что же касается возможности существования критической точки II типа, то здесь ситуация менее очевидна. Теория плавления Ленинг-Джонса — Девоншайра<sup>24</sup> предсказывает существование такой точки. Однако недостатки этой теории столь значительны, что ее предсказания не могут быть приняты в качестве аргументов.

Л. Д. Ландау рассмотрел этот вопрос, основываясь на своем известном методе — разложении термодинамического потенциала по степеням малого параметра, и пришел к выводу о невозможности критической точки II типа на кривой плавления<sup>23</sup>. Но этот вывод, очевидно, справедлив в такой же степени, как и допущение о возможности разложения термодинамического потенциала в окрестности точки перехода. Поскольку необходимым условием для существования критических точек I и II типа является одновременное обращение в нуль скачка объема  $\Delta V$  и энтропии  $\Delta S$ , для решения этого вопроса естественно рассмотреть изменения величин  $\Delta V$  и  $\Delta S$  вдоль кривой плавления. Соответствующий экспериментальный материал будет приведен в следующей главе, но, забегая несколько вперед, следует сказать, что экспериментальная ситуация не благоприятствует мнению об одновременном исчезновении  $\Delta V$  и  $\Delta S$  при каком-нибудь конечном давлении. Впервые этот вывод наиболее четко сформулировал П. Бриджен<sup>25</sup>.

Можно заметить, что, несмотря на упоминание о существовании кривых плавления с отрицательным наклоном ( $dT/dP < 0$ ), мы не рассматриваем таких кривых в настоящей дискуссии. Это не случайно, так как

еще П. Бриджмен установил, что вещества с отрицательным наклоном кривой плавления (такие кривые плавления П. Бриджмен называл «аномальными») испытывают фазовый переход при повышении давления, после которого их кривая плавления приобретает положительный наклон<sup>25</sup>. Современные исследования подтверждают эту закономерность (см. далее). Мы не ставим своей целью проследить всю историю вопроса и поэтому не будем рассматривать различные гипотезы, имеющие лишь исторический интерес. Практически весь материал, касающийся ранних представлений о кривых плавления, можно найти в обзорах П. Бриджмена<sup>25, 26</sup>. Однако по причинам, которые станут ясными из дальнейшего, мы хотели бы остановиться на гипотезе Г. Таммана о температурном максимуме на кривой плавления<sup>27</sup>. Аргументы Г. Таммана базировались на его представлениях о молекулярной структуре жидкости. Он допускал, что жидкость с ее неупорядоченной структурой при высоком давлении может занимать меньший объем, чем твердое тело. В пользу предположения Таммана свидетельствовал также экспериментально установленный факт большей сжимаемости жидкости по сравнению с сжимаемостью соответствующего твердого тела. Тамману удалось обнаружить максимум на кривой плавления глауберовой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , что еще более укрепило его в правильности своей гипотезы. Однако оппоненты Таммана указывали, что глауберова соль ведет себя как двухкомпонентная система и ее «кривая плавления» представляет собой на самом деле линию трехфазового равновесия. В частности, П. Бриджмен настаивал на неограниченном возрастании кривой плавления с ростом давления. В конечном счете блестящие экспериментальные исследования П. Бриджмена позволили ему утвердить в науке свою точку зрения на поведение кривой плавления. Таково было состояние вопроса в конце 30-х годов этого века.

Однако следует отметить, что экспериментальная техника того времени не позволяла исследовать вещества с температурой плавления выше  $200-250^\circ\text{C}$ , а максимальные давления, получаемые в лаборатории, ограничивались  $30\,000\text{ кГ/см}^2$ . Поэтому набор изученных веществ был весьма ограничен. В послевоенные годы техника высоких давлений, развитие которой стимулировалось главным образом потребностями в искусственных алмазах, весьма быстро прогрессировала. Были развиты методы создания давлений вплоть до  $100\,000\text{ кГ/см}^2$  в сочетании с высокими температурами, порядка  $2000^\circ\text{C}$ , при этом в качестве среды, передающей давление, используются пластические твердые тела<sup>28</sup>.

Следует особенно отметить создание методики определения температур плавления прозрачных веществ в условиях ударного сжатия<sup>38</sup>.

Возможности старого метода — создание гидростатического давления с помощью сжатия газа или жидкости — также значительно расширялись благодаря введению нагревателей внутрь камеры высокого давления, что позволило достигнуть гораздо более высоких температур. Столь существенный прогресс в методике вызвал весьма интенсивный поток новой информации, в том числе и по плавлению различных веществ при высоких давлениях. Одним из наиболее интересных результатов исследований последних лет в области фазовых равновесий при высоких давлениях явилось открытие температурных максимумов на кривых плавления целого ряда веществ (см. далее). Весьма любопытно, что здесь обнаруживается та же самая закономерность, что и в случае кривых плавления с отрицательным наклоном. После максимума, т. е. в области давлений, соответствующих отрицательному наклону кривой плавления, твердое тело испытывает фазовый переход, после которого наклон кривой плавления становится положительным. Таким образом, совокупность

известных к настоящему времени экспериментальных данных позволяет разделить  $T - P$ -диаграмму однокомпонентной системы на три типа, как это изображено на рис. 1.

Следует отметить, что моноатомные вещества, уже обладающие плотноупакованной структурой в обычных условиях, например отвердевшие благородные газы, благородные металлы и др., по всей вероятности, смогут обнаружить фазовый переход только при очень высоких давлениях. Очевидно, что эти переходы будут обусловлены изменением электронной структуры атомов, коллективизацией электронов и ядерными превращениями<sup>5</sup>. Поэтому, ограничиваясь рассмотрением области давлений порядка  $10^4 - 10^6 \text{ кГ/см}^2$ , мы можем быть уверены в отсутствии каких-либо превращений в этих веществах, искажающих идеальный ход кривой

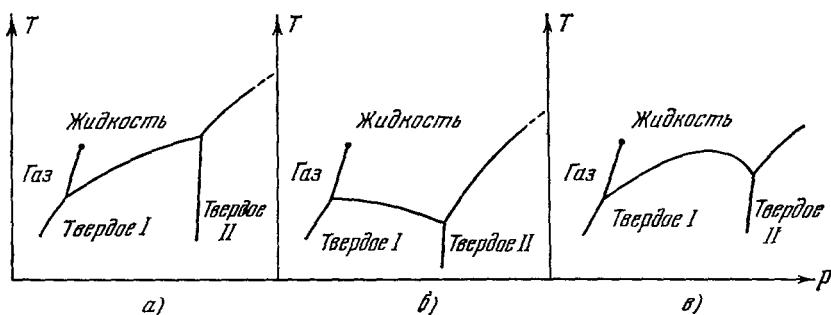


Рис. 1. Три типа фазовых диаграмм однокомпонентных систем.

плавления. Именно по этой причине в своей попытке выявления основных закономерностей плавления мы будем рассматривать только плотноупакованные и близкие к ним вещества, кривые плавления которых в пределах экспериментальных данных демонстрируют непрерывное возрастание. Кривые плавления с отрицательным наклоном и температурными максимумами, которые мы будем называть «аномальными», рассматриваются отдельно.

### III. ПЛАВЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВ С ПЛОТНОУПАКОВАННЫМИ СТРУКТУРАМИ

Мы уже отмечали, что температуры плавления веществ с плотноупакованными или близкими к ним структурами возрастают с увеличением давления. Скорость возрастания, или величина производной  $dT/dP$ , лежит в весьма широких пределах. Некоторое представление о начальных наклонах кривых плавления можно получить из табл. I. В целом можно заметить, что наибольшей величиной  $dT/dP$  при атмосферном давлении обладают вещества с большим молярным объемом и слабыми межатомными силами. На рис. 2—4 представлены кривые плавления ряда простых веществ. Сразу же необходимо заметить, что мы не ставим своей задачей изложить здесь весь доступный цифровой или графический материал по кривым плавления. Этот материал и ссылки на оригинальную литературу можно найти в недавних обзорах<sup>33—35</sup>.

Из рис. 2—4 видно, что наклон кривых плавления уменьшается с увеличением давления, т. е.  $d^2T/dP^2 < 0$ . Это обстоятельство указывает на более быстрое уменьшение скачка объема по сравнению с уменьшением скачка энтропии вдоль кривой плавления.

Интересно отметить, что кривые плавления многих веществ прослежены в настоящее время до температур, намного превышающих

температуру критической точки. Чтобы убедиться в этом, достаточно сравнить значения критических температур для Ar, Kr и Xe, которые составляют соответственно 87,3; 119,8 и 165° К, с кривыми плавления этих веществ, демонстрируемыми на рис. 3.

Информация, которую можно извлечь только из знания  $P - T$ -координат плавления, не очень велика, но тем не менее дает основание заключить, что общий характер кривых плавления остается неизменным до

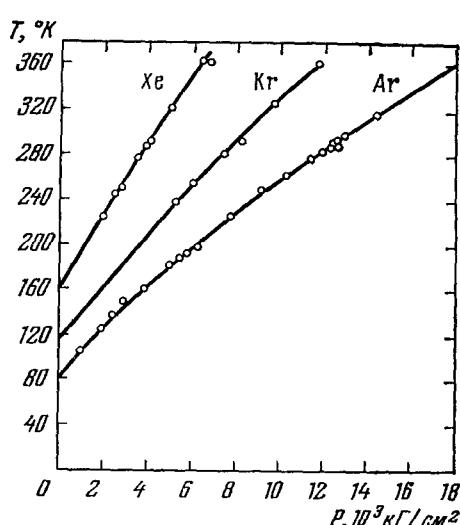


Рис. 2. Кривые плавления Ar, Kr и Xe<sup>29</sup>.

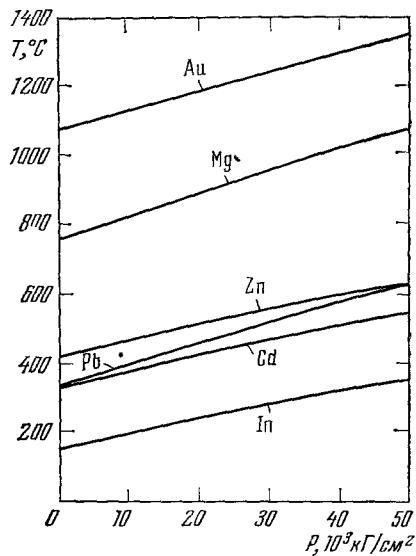


Рис. 3. Кривые плавления металлов<sup>30, 31</sup>.

самых высоких давлений, соответствующих сжатию вещества почти в 2 раза (рис. 4). Более того, поскольку плавление, как и любой другой фазовый переход I рода, фиксируется по прерывности каких-либо свойств, можно утверждать, что прерывность этих свойств сохраняется во всем экспериментально изученном диапазоне давлений. Однако пока нельзя быть уверенными, что применение более высоких давлений оставит характер изучаемого явления неизменным.

Перейдем теперь к рассмотрению изменения скачка объема  $\Delta V$  и энтропии  $\Delta S$  вдоль кривой плавления. Необходимо подчеркнуть, что при изучении зависимостей  $\Delta V$  и  $\Delta S$  от давления и тем более при экстраполяции этих величин за пределы экспериментальных давлений необходимо соблюдать известную осторожность. Дело в том, что измерение  $\Delta V$  вдоль кривой плавления представляет весьма непростую задачу, осложненную рядом трудностей принципиального характера. Ошибки измерения весьма велики и могут в некоторых случаях достигать 30%<sup>36</sup>. В качестве примера на

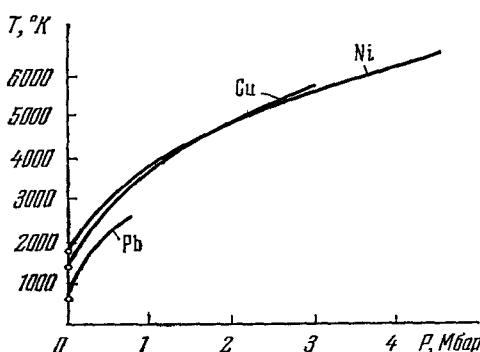


Рис. 4. Кривые плавления Cu, Ni и Pb (расчитано по данным ударного сжатия<sup>32</sup>).

важную осторожность. Дело в том, что измерение  $\Delta V$  вдоль кривой плавления представляет весьма непростую задачу, осложненную рядом трудностей принципиального характера. Ошибки измерения весьма велики и могут в некоторых случаях достигать 30%<sup>36</sup>. В качестве примера на

рис. 5 приведена зависимость скачка объема при плавлении ртути от температуры по данным П. Бриджмена и более тщательным измерениям В. С. Богданова<sup>36</sup>. Видно, что характер обеих кривых весьма различен, хотя абсолютные значения близки. Еще большей осторожности требует обращение с  $\Delta S$ , поскольку последняя величина, как правило, не измеряется непосредственно, а вычисляется из известных значений  $dT/dP$  и  $\Delta V$ .

В этой связи нам представляется разумным при рассмотрении поведения  $\Delta V$  и  $\Delta S$  вдоль кривой плавления ограничиться только теми

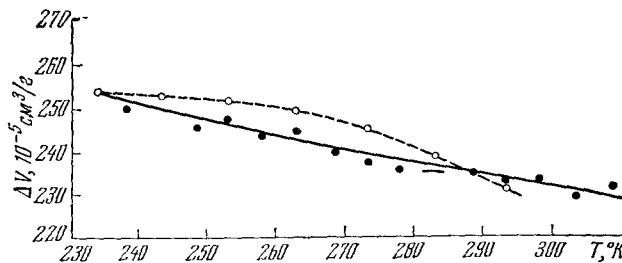


Рис. 5. Зависимость скачка объема от температуры при плавлении ртути<sup>36</sup>.

● — данные П. Бриджмена; ○ — данные В. С. Богданова<sup>36</sup>.

экспериментальными результатами, в которых изменение изучаемых величин прослежено в широком диапазоне значений. На рис. 6—10 изображены соответствующие данные в координатах  $(\Delta V_m/V_s) — P$  и  $(\Delta S/R) — P$ , где  $\Delta V_m$  — скачок объема при плавлении,  $V_s$  — текущее значение объема твердого тела в точке плавления,  $R$  — газовая постоянная. На графиках вдоль оси давлений приведены также значения объемов твердой фазы в точке плавления, с тем чтобы дать представление о степени сжатия вещества.

Отметим, что при выявлении общих тенденций изменения каких-либо величин вдоль кривой плавления, может быть, не следует рассматривать в качестве примера изотопы гелия, поведение которых во многом определяется нулевой энергией. Кроме того, вследствие близости температур плавления гелия при низких давлениях к абсолютному нулю здесь существенно проявление тепловой теоремы Нернста и, следовательно, все поведение тепловых характеристик будет отличаться от обычного. Однако есть основания надеяться, что в отношении объемных свойств ситуация более благоприятна.

Вернемся к обсуждению рисунков. Рассмотрим вначале изменение величины  $\Delta V_m/V_s$ . Видно, что при низких давлениях  $\Delta V_m/V_s$  уменьшается

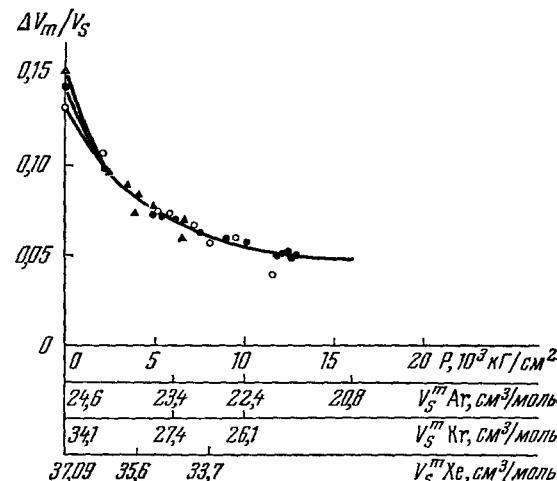


Рис. 6. Зависимость относительного объемного скачка при плавлении от давления для Ar, Kr и Xe<sup>29</sup>.

● — Ar, ○ — Kr, ▲ — Xe

очень быстро. Это явление хорошо объясняется ранними наблюдениями П. Бриджмена<sup>25</sup>, который установил, что сжимаемость жидкостей при

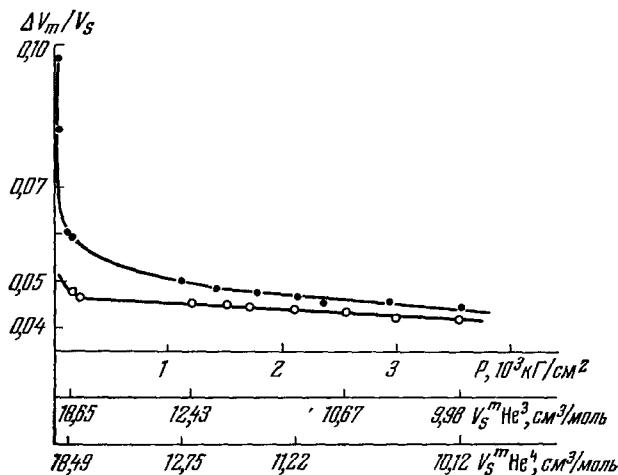


Рис. 7. Зависимость относительного объемного скачка от давления при плавлении  $\text{He}^3$  (○) и  $\text{He}^4$  (●)<sup>37</sup>.

низких давлениях намного превышает сжимаемость соответствующего твердого тела. Однако П. Бриджмен обратил внимание также и на то, что

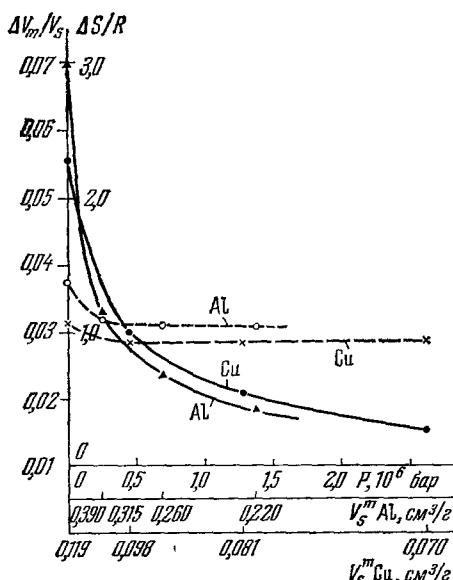


Рис. 8. Зависимость относительного скачка объема и скачка энтропии от давления при плавлении Al и Cu.  
Рассчитано из данных по ударному сжатию<sup>32</sup>. ○ и × —  $\Delta S/R$ , ● и ▲ —  $\Delta V_m/V_s$ .

уже при давлениях порядка нескольких тысяч  $\text{kG/cm}^2$  сжимаемость жидкости заметно приближается к сжимаемости твердого тела. В соответствии с этим на рисунках видно, что с увеличением давления скорость изменения  $\Delta V_m/V_s$  сильно уменьшается, и весьма вероятно, что это отношение стремится к постоянному значению. Это особенно заметно на примере изотопов гелия и  $\text{NaCl}$  \*), поведение которых могло быть прослежено до очень высоких степеней сжатия (рис. 7 и 10).

Что же касается изменения скачка энтропии, то последний при низких давлениях также быстро уменьшается и в случае Cu, Al и  $\text{NaCl}$  (см. рис. 8 и 10) быстро достигает почти постоянного значения. Для благородных газов результаты не столь определены, однако достигнутая здесь предельная степень сжатия гораздо меньше, чем для Cu, Al и  $\text{NaCl}$ . Тем не менее и для этих

\*) Как известно,  $\text{NaCl}$  не относится к веществам с плотноупакованной структурой, однако мы сочли возможным использовать здесь результаты<sup>38</sup>, поскольку последние говорят об отсутствии каких-либо возмущающих влияний на кривую плавления вплоть до давления  $10^6 \text{kG/cm}^2$ .

веществ можно заметить некоторую тенденцию к насыщению (см. кривую для аргона на рис. 9).

Таким образом, имеющийся, хотя и весьма ограниченный, экспериментальный материал показывает, что рассматриваемые величины  $\Delta V_m/V_s$  и  $\Delta S$  не стремятся к нулевому значению. Более того, становится весьма вероятным предположение, что

$$\begin{aligned} \frac{\Delta V_m}{V_s} &\rightarrow \text{const}, \\ \Delta S &\rightarrow \text{const} \\ \text{при } p &\rightarrow \infty, \quad (3) \end{aligned}$$

и нам не остается ничего другого, кроме как заключить словами П. Бриджмена, написанными много лет назад<sup>25</sup>: «...Мы должны признать, что экспериментальные данные, которыми мы располагаем в настоящее время, указывают на значительную вероятность того, что кривые плавления всех веществ бесконечно возрастают с постепенно убывающей скоростью, пока давление не достигает такого значения, что возникнут явления совершенно нового типа...».

Здесь же уместно остановиться на недавней работе М. Росса и Б. Алдера<sup>39</sup>, в которой кратко представлены расчеты кривой плавления аргона методом Монте-Карло. Как известно<sup>40</sup>, метод Монте-Карло может быть использован для прямого подсчета конфигурационного интеграла посредством численного интегрирования по случайному набору точек, и, следовательно, для решения задачи необходимо всего лишь задание функции межмолекулярного взаимодействия. Результаты расчетов представлены в табл. III и на рис. 11, 12.

Рис. 11, где сопоставлены экспериментальная и расчетная изотерма при 108,15° К, показывает, что метод Монте-Карло хорошо согласуется с экспериментом. Как видно из таблицы, расчеты доведены до очень

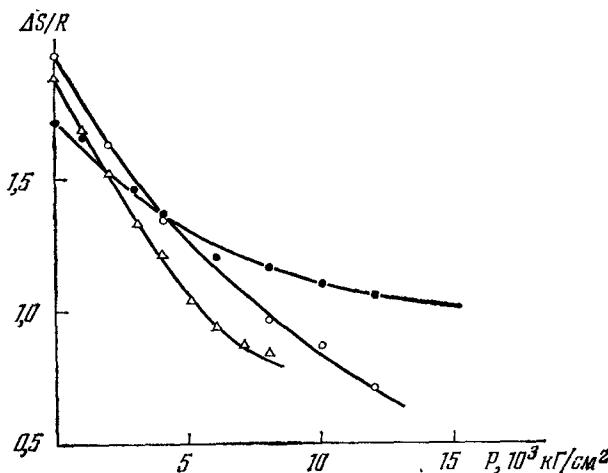


Рис. 9. Зависимость скачка энтропии от давления при плавлении Ar, Kr, и Xe<sup>29</sup>.  
 ● — Ar ○ — Kr, △ — Xe.

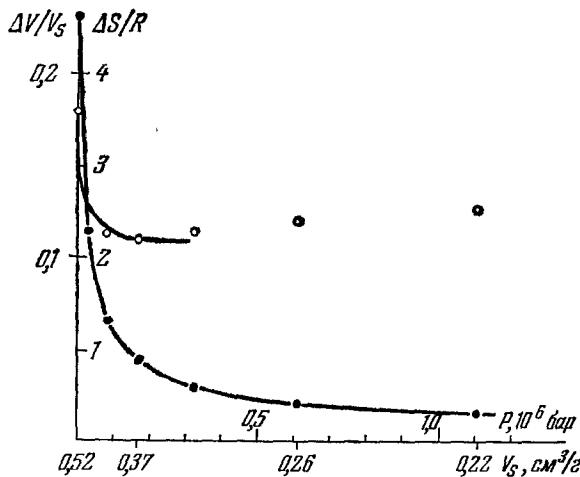


Рис. 10. Зависимость относительного скачка объема и скачка энтропии от давления при плавлении NaCl. Рассчитано по данным ударного сжатия<sup>38</sup>. ○ —  $\Delta S/R$ , ● —  $\Delta V_m/V_s$ .

высоких давлений и температур ( $\sim 4 \cdot 10^6$  бар и  $> 10^4$  °К), и, по всей вероятности, поведение реального аргона будет существенно отличаться от продиктованных расчетами вследствие отклонения потенциала взаимодействия от аддитивности при высоких температурах и давлениях<sup>41</sup>. Поэтому в определенном смысле описываемый «машинный» эксперимент имеет даже большую ценность, чем реальный, поскольку он позволяет проследить «чистую» линию явления.

Основные выводы работы содержатся на рис. 12, где изображена зависимость энтропии плавления  $\Delta S/Nk$  и плавления  $\Delta V_m/V_s$  от температуры. Отчетливо видно, что  $\Delta S$  и  $\Delta V_m/V_s$  стремятся к асимптотическо-

Таблица III

$T_m$ , °К	$P_m$ , кбар	$V_s$ , см <sup>3</sup> /моль
83,81	—	24,61 *)
108,15	1,01 ± 0,08	24,40 ± 0,12
2440	292 ± 10	11,44 ± 0,12
12200	3970 ± 30	5,815 ± 0,015

\*) Экспериментальный результат.

относительного объемного изменения при температуре. Отчетливо видно, что  $\Delta S$  и  $\Delta V_m/V_s$  стремятся к асимптотическо-

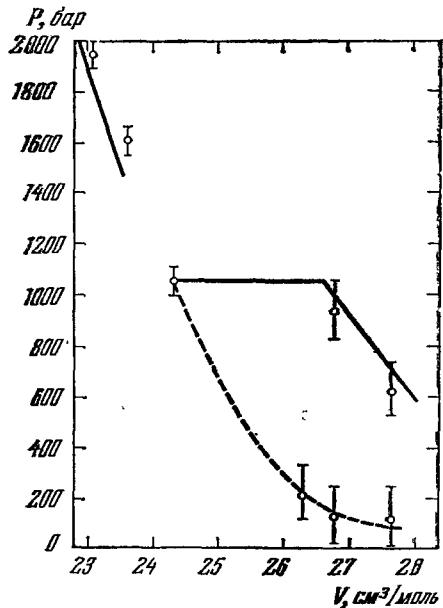


Рис. 11. Сравнение экспериментальной изотермы аргона с рассчитанной по методу Монте-Карло при 108,15°К<sup>39</sup>.

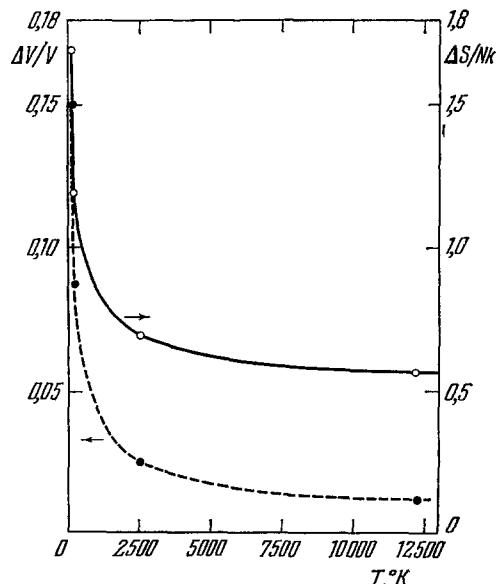


Рис. 12. Относительный объемный скачок и скачок энтропии при плавлении аргона по данным метода Монте-Карло<sup>39</sup>.

му пределу, и, таким образом, выводы этой работы подтверждают заключения, сделанные на основании реальных экспериментов.

#### IV. УРАВНЕНИЕ СИМОНА

В 1927 г. Ф. Симон<sup>42</sup>, исследуя возможность экстраполяции кривых плавления в область высоких давлений, попытался найти какие-либо параметры кривой плавления, которые могут быть связаны с физическими свойствами существующих фаз. Преобразовав уравнение

Клаузиуса — Клапейрона к виду

$$\frac{d \ln P}{d \ln T} = \frac{\Delta H}{P \Delta V}, \quad (4)$$

где  $\Delta H$  — теплота плавления, и получив в правой части уравнения (4) безразмерную величину  $\Delta H/P\Delta V$ , он исследовал ее поведение вдоль кривой плавления. Изучая доступные данные, Ф. Симон обнаружил, что все кривые плавления, изображенные в координатах  $\ln P - \ln T$ , становятся прямыми линиями при высоких давлениях. Кроме того, большинство этих прямых были параллельны друг другу. Естественно, что в области низких давлений линейное соотношение между  $\ln P$  и  $\ln T$  нарушалось. Но, как оказалось, для каждого вещества может быть выбрана характеристическая величина  $a$ , которая, будучи введена под логарифм давления в качестве слагаемого, делает соотношение между  $\ln(P+a)$  и  $\ln T$  линейным при любых давлениях. Отсюда следует уравнение для кривой плавления

$$\ln(P+a) = C \ln T + b, \quad (5)$$

или

$$\frac{P}{a} = \left( \frac{T}{T_0} \right)^C - 1,$$

где  $a$  и  $C$  — постоянные,  $T_0$  — температура плавления при атмосферном давлении. При исследовании кривых плавления в области, близкой к тройной точке, уравнение (5) следует записывать в виде

$$\frac{P-P_0}{a} = \left( \frac{T}{T_0} \right)^C - 1, \quad (6)$$

где  $P_0$  и  $T_0$  — координаты тройной точки.

Это уравнение и его модификации получили название *уравнения Симона*. Совершенно очевидно, что соотношения (5) и (6) могут быть переписаны следующим образом:

$$\frac{d \ln(P+a)}{d \ln T} = \frac{\Delta H}{(P+a) \Delta V} = C. \quad (7)$$

Из (7) следует линейная зависимость отношения  $\Delta H/\Delta V$  от давления<sup>43, 44</sup>, и, таким образом, знание параметров плавления ( $T$ ,  $P$ ,  $\Delta V$  и  $\Delta H$ ), хотя бы в одной точке, дает возможность определить постоянные в уравнениях (5) и (6) и получить уравнение плавления исследуемого вещества.

Ф. Симон интерпретировал постоянную  $a$  как величину, определяемую выражением

$$\left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P, \quad (8)$$

где  $E$  — внутренняя энергия. Величину  $\left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T$  часто называют внутренним давлением. Из уравнения (7) нетрудно заключить, что давление плавления вещества при абсолютном нуле будет равно  $P = -a$ . С другой стороны, выражение (8) определяет, что при абсолютном нуле внутреннее давление равно  $\left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = -P$ . Таким образом, действительно получаем, что величина  $a$  может быть охарактеризована как «внутреннее» давление, одинаково равное в жидкости и в твердом теле при абсолютном нуле. Ф. Симон нашел, что величина  $a$ , вычисленная из его уравнения,

хорошо коррелирует с соответствующей величиной внутреннего давления, полученной из уравнения Ван-дер-Ваальса для жидкости<sup>45</sup> (см. табл. IV).

В табл. V приведены в качестве примера значения постоянных уравнения Симона для некоторых веществ.

Как показывает уже сорокалетний опыт, уравнение Симона как будто бы удовлетворяет тем требованиям, которые мы можем предъявить к уравнению, претендующему на то, чтобы называться уравнением кривой

Таблица IV  
Значение величины  $\alpha$

Вещество	Вычислено из уравнения Ван-дер-Ваальса	Вычислено из уравнения Симона
H <sub>2</sub>	260	237
H <sup>3</sup> D	345	318
D <sub>2</sub>	440	407

согласие было получено при экстраполяции в одном случае с 3500 бар и в другом с 5000 бар. Следует указать также на работу<sup>34</sup>, в которой был проведен расчет параметров уравнения Симона практически для всех

Таблица V

Вещество	$10^3 \frac{a}{\text{n}^2/\text{см}^2}$	$C$	Вещество	$10^3 \frac{a}{\text{n}^2/\text{см}^2}$	$C$
Ar	2,087	1,593	Au	110	2,08
Kr	2,345	1,617	Zn	61,2	2,4
Xe	2,576	1,589	In	36,5	2,3
Ag	79,6	2,39	Pb	32,9	2,405

веществ, координаты плавления которых были опубликованы. Таких веществ оказалось довольно много ( $> 200$ ), и, как обнаружено, все кривые плавления, за исключением «аномальных», могут быть описаны с помощью уравнения (5). Однако имеются также указания на отклонения некоторых кривых плавления от уравнения Симона. Например, в работе<sup>49</sup> это утверждается для водорода в области, близкой к тройной точке.

#### V. ЗАКОН СООТВЕТСТВЕННЫХ СОСТОЯНИЙ И УРАВНЕНИЕ СИМОНА

Из табл. V, где приведены значения постоянных уравнения Симона, видно, что некоторые вещества, например благородные газы, характеризуются почти одной и той же постоянной  $C$ .

Запишем уравнение Симона в виде

$$P^* = (T^*)^C - 1, \quad (9)$$

где

$$P^* = \frac{P}{a}, \quad T^* = \frac{T}{T_0}.$$

Тогда очевидно, что кривые плавления всех веществ с одинаковой постоянной  $C$  будут изображаться одной и той же кривой. Поэтому уравнение Симона может быть названо законом соответственных состояний<sup>45</sup>.

С другой стороны известно<sup>50</sup>, что для веществ типа благородных газов можно принять, что полная энергия взаимодействия, определяющая состояние системы, аддитивно складывается из энергий парных взаимодействий:

$$U_N(q_1, \dots, q_n) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|q_i - q_j|). \quad (10)$$

Межмолекулярный потенциал  $\Phi(r)$  в выражении (10) можно записать в виде произведения некоторой энергетической константы  $\epsilon$  на функцию от безразмерного аргумента  $r/a_0$ :

$$\Phi(r) = \epsilon \varphi\left(\frac{r}{a_0}\right). \quad (11)$$

Таков, например, потенциал Леннард-Джонса, имеющий вид

$$\Phi(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{a_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{a_0}{r}\right)^6 \right\}. \quad (12)$$

Величины  $\epsilon$  и  $a_0$  могут быть использованы для введения молекулярных единиц для объема  $a_0^3$ , температуры  $\epsilon/k$ , давления  $\epsilon/a_0^3$  и энергии  $\epsilon$ .

Вводя безразмерные величины

$$T^* = \frac{kT}{\epsilon}, \quad V^* = \frac{V}{a_0^3}, \quad P^* = \frac{a_0^3 P}{\epsilon}, \quad E^* = \frac{E}{\epsilon}, \quad (13)$$

мы можем быть уверены, что для веществ с одинаковым видом потенциала  $\Phi(r)$  существуют универсальные функции состояния

$$P^*(T^*, V^*), \quad E^*(T^*, V^*) \quad (14)$$

и, следовательно, термодинамические свойства этой группы веществ, выраженные в молекулярных единицах, окажутся одинаковыми. Мы не будем здесь специально рассматривать влияние квантовых эффектов на плавление, но тем не менее отметим, что соотношения (14) справедливы только в классическом пределе. В квантовом случае приведенные уравнения состояния имеют вид

$$P^*(T^*, V^*, \Lambda) \quad \text{и} \quad E^*(T^*, V^*, \Lambda), \quad (15)$$

где  $\Lambda = h/a_0 \sqrt{\epsilon \pi}$  — безразмерный параметр, характеризующий величину квантовых эффектов в системе и представляющий собой отношение де-бройлевской длины волны частиц системы к характеристической длине  $a_0$ , равной диаметру столкновения. Кроме того, сам вид функций (15) зависит от статистики, которой подчиняется данная система.

На рис. 13 изображены «приведенные» кривые плавления благородных газов. Значения молекулярных единиц давления и температуры, вычисленные в предположении справедливости потенциала (12), даны в табл. VI<sup>51</sup>.

Таблица VI

Вещество	$P_{\text{мол}}, \text{nГ/см}^2$	$T_{\text{мол}}, ^\circ\text{K}$	$a, \text{nГ/см}^2$	$a/P_{\text{мол}}$	$T_{\text{тройной точки}}, ^\circ\text{K}$	$T_{\text{тр}}/T_{\text{мол}}$
Ne	233,6	35,6	1037,53	4,44	24,56	0,690
Ar	410,9	119,49	2087	5,080	83,81	0,701
Kr	456,0	166,67	2345	5,143	115,743	0,694
Xe	455,3	225,3	2576	5,658	161,362	0,716

Рис. 13 действительно демонстрирует, что закон соответственных состояний имеет место для Ar, Kr и Xe и отчасти Ne. Приведенные кривые плавления He<sup>3</sup> и He<sup>4</sup> отклоняются от общей совокупности, показывая, что поведение этих веществ уже не может быть объяснено с классических позиций.

Совершенно очевидно, что эмпирические параметры уравнения  $a$  и  $T_0$  и молекулярные единицы давления и температуры должны быть пропорциональны друг другу, поскольку и те и другие могут быть использованы для построения приведенной кривой плавления. Табл. VI в общем подтверждает это заключение. В

этой связи становится заманчивым связать каким-то образом безразмерный параметр  $C$  в уравнении Симона с безразмерными величинами, характеризующими потенциал взаимодействия. Как мы увидим из дальнейшего, эта связь, по-видимому, существует.

#### VI. УРАВНЕНИЕ ЛИНДЕМАНА

Полуэмпирическое уравнение Линдемана (см. <sup>52, 53</sup>) часто является основой для рассмотрения плавления веществ при высоких давлениях <sup>54, 55</sup>. Поэтому кажется небесполезным изложить здесь некоторые вопросы, связанные с данным уравнением.

В 1910 г. Линдеман <sup>52</sup> предположил, что плавление наступает тогда, когда соседние атомы начинают соударяться друг с другом, т. е. когда амплитуда колебаний достигает половины межатомного расстояния. Из известного выражения, связывающего полную энергию гармонического осциллятора с амплитудой колебаний, отождествляя частоту осциллятора с частотой Дебая, легко получить соотношение, которое принято называть уравнением Линдемана:

$$\frac{m\Theta^2 V^{2/3}}{T_m} = C^2, \quad (16)$$

где  $m$  — масса атома,  $V$  — объем,  $\Theta$  — дебаевская температура,  $C$  — постоянная Линдемана, пропорциональная амплитуде колебаний.

Как оказалось, величина  $C$  из уравнения (16) действительно почти постоянна для многих веществ и мало зависит от характера сил взаимодействия (табл. VII).

Однако численное значение отношения амплитуды колебаний к межатомному расстоянию в точке плавления гораздо меньше величины, предложенной Линдеманом. Анализ, проведенный Д. Пайнсом <sup>58</sup>, показывает, что в точке плавления среднеквадратичное смещение атомов из состояния равновесия составляет около  $1/8$  межатомного расстояния.

Дж. Гилварри <sup>59</sup> (см. также <sup>2</sup>) переформулировал уравнение (16) в терминах модуля объемной упругости и коэффициента Пуассона. Согласно Гилварри уравнение (16) можно записать как

$$RT_m = \Omega k_m V_m, \quad (17)$$

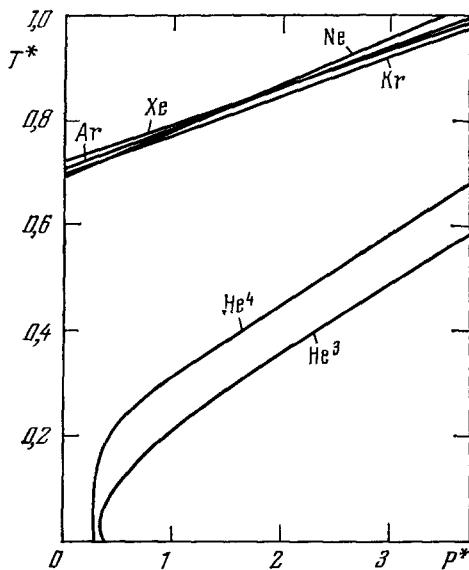


Рис. 13. Кривые плавления благородных газов, выраженные в «приведенных» координатах <sup>51</sup>.

томного расстояния. Из известного выражения, связывающего полную энергию гармонического осциллятора с амплитудой колебаний, отождествляя частоту осциллятора с частотой Дебая, легко получить соотношение, которое принято называть уравнением Линдемана:

Таблица VII

Параметры уравнения Линдемана	Cu *)	Ar *)	An *)	Ar **)	Kr **)	D <sub>2</sub> **)
$T_m$ , °К	1356	1233	1336	84	116	18,7
$\Theta_D$	315	215	170	69	58	102
$C$	134	140	142	139	152	130

\*) По данным <sup>56</sup>.  
\*\*) По данным <sup>57</sup>.

где  $R$  — газовая постоянная,  $T_m$  — температура плавления,  $k_m$  — модуль объемной упругости в точке плавления,  $V_m$  — объем твердого тела в точке плавления,  $\Omega = (S_m/C)^2$  (где  $S_m = f(\sigma)$ ,  $\sigma$  — коэффициент Пуассона,  $C$  — постоянная Линдемана).

Вычисления Дж. Гилварри также показывают, что величина  $C$  почти постоянна для веществ с простыми структурами.

Таким образом, имеющийся материал как будто бы позволяет утверждать, что в точке плавления относительная амплитуда колебаний атомов достигает некоторого критического значения. Каков же физический смысл этого утверждения? Можно ли согласиться с теми авторами, которые вслед за Линдеманом принимают уравнение (16) за критерий плавления? Очевидно, нет. Во всяком случае, вибрационная неустойчивость должна соответствовать пределу абсолютной устойчивости кристалла, но не равновесной точке перехода кристалл-жидкость. Прекрасным примером, подтверждающим отсутствие прямой связи между плавлением и амплитудой колебаний, является поведение Не<sup>4</sup> вдоль кривой плавления <sup>60</sup>. Специфические свойства гелия приводят к значительному превышению его нулевой энергии над тепловой вдоль кривой плавления. Вследствие этого амплитуда нулевых колебаний атомов гелия превышает амплитуду тепловых колебаний. В целом отношение  $\sqrt{u^2/a}$  (где  $\sqrt{u^2}$  — среднеквадратичная амплитуда,  $a$  — межатомное расстояние) непостоянно вдоль кривой плавления и намного превышает значение, свойственное другим веществам в точке плавления (см. табл. VIII).

Недавно Дж. Дагдэйл <sup>57</sup>, основываясь на новых измерениях <sup>61</sup>, еще раз проверил применимость соотношения Линдемана к плавлению Не<sup>4</sup>.

Таблица VIII

Молярный объем, см <sup>3</sup>	Температура плавления $T$ , °К	$\Theta$ , °К	$T_m/\Theta$	Нулевая энергия, ккал/моль	Тепловая энергия, ккал/моль	Отношение $\sigma = \sqrt{u^2/a}$	Отношение $\sigma' (*)$
21,18	0	21	0,0	46,9	0	0,340	0
20,0	2,12	24	0,088	53,6	0,47	0,303	0,067
18	3,4	31,5	0,108	70,4	0,49	0,277	0,074
16	5,35	42,5	0,126	95,0	1,19	0,251	0,077
14	8,65	57,0	0,152	127,0	3,18	0,228	0,083
12,5	13,1	76,3	0,172	170,0	6,43	0,212	0,086
11,5	17,65	92,5	0,191	207,0	11,2	0,201	0,088
10,5	23,55	114	0,207	255,0	17,8	0,190	0,089

\*)  $\sigma'$  — отношение амплитуды тепловых колебаний к межатомному расстоянию.

В табл. IX приведены значения параметра  $C$  из уравнения (16) для  $\text{He}^4$  (г.п.у.) при различных объемах.

Таблица IX

$V_m$	$T_m, ^\circ\text{K}$	$\Theta (V_m)$	$T_m/\Theta$	$C$
11,0	20,3	123	0,165	121
11,6	17,0	109	0,156	119
13,1	11,05	82	0,135	117
14,4	7,85	66	0,119	113
18,3	3,17	38,5	0,091	115
20	2,15	28,5	0,073	105

Из табл. IX видно, что параметр Линдемана  $C$  существенно изменяется вдоль кривой плавления, постепенно приближаясь к значению, характерному для «классических» веществ (см. табл. VII).

Изложенный материал не может не означать, что амплитуда колебаний в общем случае не коррелирует с плавлением и, следовательно, уравнение Линдемана нуждается в интерпретации, отличной от первоначальной. Однако не удивительно, что в классическом случае существует универсальная связь между температурой плавления и амплитудой колебаний, поскольку обе эти величины могут быть выражены в терминах межатомных сил. При этом мы вправе рассматривать уравнение Линдемана только в качестве закона соответственных состояний. Леннард-Джонс и Девоншайр<sup>24</sup> и вслед за ними Домб<sup>62</sup> наметили пути доказательства этого положения.

Совершенно очевидно, что при условии справедливости уравнения (16) в широком диапазоне давлений, используя достаточно хорошее уравнение состояния, можно получить уравнение кривой плавления типа уравнения Симона с чисто феменологической интерпретацией входящих в него постоянных. Это было сделано Л. Солтером<sup>54</sup> на основе уравнения состояния Грюнайзена и Дж. Гилварри<sup>55</sup>, работавшего с эмпирическим уравнением Мурнагана. Эти вычисления безусловно заслуживают внимания и могут быть весьма полезными, но законность экстраполяции соотношений, полученных в работах<sup>54</sup> и<sup>55</sup>, в область высоких давлений никогда не может быть гарантирована.

## VII. ПЛАВЛЕНИЕ В СИСТЕМЕ ТВЕРДЫХ СФЕР И УРАВНЕНИЕ КРИВОЙ ПЛАВЛЕНИЯ

Функция взаимодействия  $\Phi(r)$  между частицами в системе твердых сфер может быть записана как

$$\begin{aligned}\Phi(r) &= +\infty \quad \text{при } r < a, \\ \Phi(r) &= 0 \quad \text{при } r > a.\end{aligned}\tag{18}$$

На рис. 14 эта функция сравнивается с реальной функцией межмолекулярного взаимодействия. Видно, что взаимодействие в реальных веществах существенно отличается от взаимодействия в рассматриваемой модели. Однако при высокой температуре, когда кинетическая энергия частиц много выше энергии, соответствующей минимуму потенциальной энергии взаимодействия, свойства реальных молекулярных систем во многом определяются только отталкивающей частью потенциала. Следовательно, если потенциальная энергия растет достаточно быстро при уменьшении межатомных расстояний, твердые сферы могут являться хорошей моделью, имитирующей некоторые свойства реальных систем при больших плотно-

стях и высокой температуре. Почти очевидно, что при больших плотностях, когда  $a^3/V \sim 1$ , система твердых сфер может находиться в двух принципиально различных состояниях:

1) «кристаллическом» состоянии, обладающем дальним порядком, при котором центры сфер статистически расположены в узлах периодической пространственной решетки;

2) неупорядоченном «газоплотном» или жидкоподобном состоянии, когда статистическая пространственная корреляция сфер существует всего лишь на расстоянии порядка нескольких диаметров сферы.

Интересно отметить, что функция радиального распределения в жидкоподобном состоянии твердых сфер весьма напоминает соответствующую функцию в реальных моноатомных жидкостях<sup>63</sup>.

Несмотря на очевидность двух состояний изучаемой системы при больших плотностях, характер перехода между этими состояниями долгое время не мог быть определен<sup>64</sup>. Эта проблема была разрешена в результате «машинных» экспериментов, проведенных с помощью метода Монте-Карло<sup>65</sup> и прямым интегрированием классических уравнений движения<sup>66</sup>. Результаты «машинных» экспериментов помогли

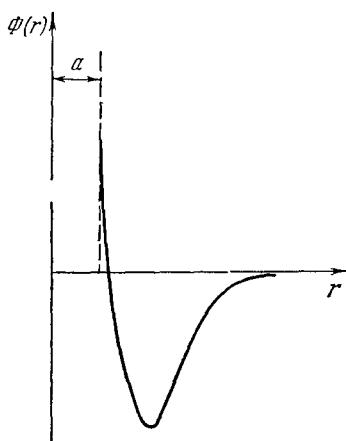


Рис. 14. Функция взаимодействия между частицами.  
— в системе твердых сфер;  
— в реальной системе.

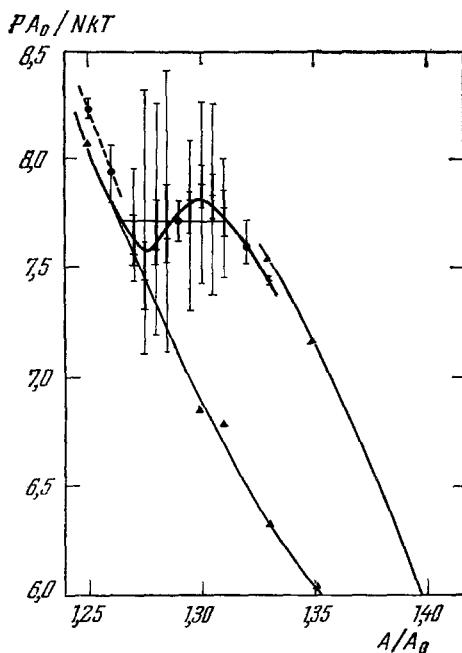


Рис. 15. Фазовый переход в системе твердых дисков<sup>67</sup>.

установить, что переход между жидкоподобным и кристаллическим состояниями твердых сфер является фазовым переходом I рода. Доказательством этому служит появление разрывов в соответствующих изотермах, характеризующих зависимость  $P(V)_T$ , с отчетливыми областями «перегретых» и «переохлажденных» состояний. Однако вследствие малого числа частиц, использованных в описываемых экспериментах ( $N \leq 500$ ), вместо существования обеих фаз в области перехода наблюдались попеременные скачки системы из одного состояния в другое. Существование обеих фаз было получено в работе<sup>67</sup>, где исследовалась двумерная система, состоящая из 870 твердых дисков. Поскольку число частиц, необходимое для образования участка какой-либо фазы данного размера, гораздо меньше в двумерном случае, чем в трехмерном, исследуемая система из 870 твердых дисков была

эффективно гораздо больше, чем система из 500 твердых сфер. На рис. 15 в координатах  $PA_0/NkT$  и  $A/A_0$ , где  $A_0$  — площадь системы в состоянии

плотнейшей упаковки, изображена одна из изотерм системы твердых дисков. Видны два участка изотермы, соответствующих разным фазам и соединенных между собой петлей Ван-дер-Ваальса. Давление в области сосуществования подсчитывается с помощью известного правила «равных площадей». Очевидно, что при увеличении размеров системы петля Ван-дер-Ваальса будет деформироваться в прямую линию. Вследствие специфики уравнения состояния этой системы скачок площади при плавлении  $\Delta A/A_0$  не зависит от температуры и равен 0,046. Соответствующее изменение энтропии при плавлении  $\Delta S/Nk$  также постоянно и равно 0,36. Уравнение кривой плавления имеет вид

$$\frac{PA_0}{NkT} = 7,72. \quad (19)$$

Аналогично для плавления твердых сфер можно записать

$$\frac{PV_0}{NkT} = \text{const}. \quad (20)$$

Существенной особенностью рассматриваемых систем является то обстоятельство, что относительная неустойчивость каждой из фаз возникает при строго определенном и не зависящем от температуры отношении общего размера фазы к собственному размеру частиц.

В качестве примера укажем, что сосуществование фаз в системе твердых дисков наблюдается при  $1,312 \geq A/A_0 \geq 1,266$ . Очевидно, что эти цифры и определяют соответствующие границы относительной устойчивости упорядоченного и неупорядоченного состояний. Здесь же следует упомянуть о том, что важнейшей чертой механизма плавления в системах твердых частиц является коллективное движение, сводящееся в двумерном случае к скольжению рядов частиц относительно друг друга<sup>68</sup>.

Полезно сопоставить между собой результаты исследования плавления в модельных и реальных системах. При плавлении в системе твердых частиц имеют место следующие соотношения:

$$\left. \begin{array}{l} V_l = mV_0, \quad V_s = nV_0, \\ \frac{\Delta V_m}{V_s} = \frac{m-n}{n} = \text{const}, \\ \Delta S = \text{const} \end{array} \right\} \quad \text{при } \infty \geq p \geq 0 \quad (21)$$

( $m$  и  $n$  — константы).

В реальных системах весьма вероятно, что

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\Delta V_m}{V_s} \rightarrow \text{const}, \\ \Delta S \rightarrow \text{const} \end{array} \right\} \quad \text{при } p \rightarrow \infty.$$

Можно думать, что если бы реальные частицы имели твердое ядро, то аналогия между плавлением в системе твердых частиц и плавлением в реальных системах при очень высоких давлениях была бы полной.

Предполагая идентичным механизм плавления в реальных системах и в системе твердых частиц, можно, используя уравнение (20), получить представление о предельной форме уравнения кривой плавления реальной системы<sup>4, 69</sup>.

Действительно, перепишем уравнение (20) следующим образом:

$$\frac{PV_{\text{эфф}}}{kT} = \text{const}, \quad (22)$$

где  $V_{\text{эфф}}$  — эффективный объем частицы реальной системы, зависящий от температуры.

Очевидно, что  $V_{\text{эфф}}$  можно определить из условия

$$\Phi(r_{\text{эфф}}) = \frac{1}{2} kT, \quad (23)$$

где  $\Phi(r)$  — потенциал взаимодействия. Принимая для функции взаимодействия в системе потенциал вида

$$\Phi(r) \sim \frac{1}{r^n}, \quad (24)$$

т. е. учитывая только отталкивание по степенному закону, получим

$$V_{\text{эфф}} \sim T^{-3/n} *). \quad (25)$$

Из (22) и (25) следует, что

$$P \sim T^{1+(3/n)}. \quad (26)$$

Очевидно, что в уравнение (26) следует ввести в качестве слагаемого член, характеризующий потенциальное давление системы. Тогда уравнение (26) приобретает вид, аналогичный уравнению Симона:

$$P = bT^{1+(3/n)} + P_{\text{пот}} **), \quad (27)$$

причем, как мы и ожидали, показатель степени в уравнении Симона связан естественным образом с безразмерным параметром  $n$ , характеризующим потенциал взаимодействия. Заметим, что величина  $1 + (3/n)$  численно слишком мала, поскольку для благородных газов, взаимодействие в которых можно описать степенным потенциалом с  $n = 10-12$ , необходимое значение  $C \sim 1,5-1,6$  не достигается. Очевидно, что при надлежащем учете сил притяжения показатель степени был бы более правильным, так как здесь он выступает как величина, обратно пропорциональная крутизне потенциала.

\*) Недавно Краут и Кеннеди <sup>70</sup> предложили эмпирическую формулу, связывающую температуру плавления и объем твердой фазы:

$$\frac{T_m}{T_0} = 1 + m \frac{\Delta V}{V_0},$$

где  $\Delta V/V_0 = (V_0 - V)/V_0$  — относительное объемное сжатие,  $T_0$  — температура плавления при объеме,  $m$  — константа. Тогда, если следовать предположению, что в точке плавления  $V/V_{\text{эфф}} = \text{const}$ , соотношение Краута — Кеннеди должно отражать зависимость эффективного объема частиц от температуры. В этой связи кажется весьма маловероятным, чтобы приведенное выше соотношение обладало универсальной справедливостью.

\*\*) Из равенства термодинамических потенциалов для фазового перехода I рода следует

$$P = -\frac{\Delta F}{\Delta V} = -\frac{\Delta E}{\Delta V} + \frac{\Delta S}{\Delta V} T,$$

где  $F$  — свободная энергия,  $E$  — внутренняя энергия. Принимая, что тепловые части внутренней энергии для жидкости и твердого тела равны, обозначим  $\Delta E/\Delta V = P_{\text{пот}}$ , где  $P_{\text{пот}}$  — давление, связанное с потенциальной энергией. Очевидно, что  $P_{\text{пот}}$  можно представить в виде суммы  $P_{\text{пот}} = P_{\text{пот}}^0 + P_{\text{пот}}(T)$ , где  $P_{\text{пот}}^0$  — потенциальное давление при абсолютном нуле,  $P_{\text{пот}}(T)$  — потенциальное давление, зависящее от температуры плавления, благодаря изменению объема. Тогда давление плавления записывается как  $P = -P_{\text{пот}}^0 - P_{\text{пот}}(T) + \frac{\Delta S}{\Delta V} T$ , и, следовательно, для более строгого вывода уравнения Симона остается показать, что  $P_{\text{пот}}(T) \sim T^m$ ,  $\Delta S/\Delta V \sim T^{m-1}$  ( $m$  — величина, характеризующая потенциал взаимодействия).

Легко показать, исходя из соотношений (21), что в пределе чисто отталкивающих сил имеют место равенства

$$\frac{\Delta V_m}{V_s} = \text{const} \quad \text{и} \quad \Delta S = \text{const} \quad (28)$$

при любых давлениях. Естественно, что для реальной системы мы вправе пренебречь силами притяжения только при очень высоких температурах; поэтому соотношения (28) могут рассматриваться в качестве асимптотических для систем с притяжением. Это заключение вполне согласуется с эмпирическими выводами, сделанными нами ранее (см. (3)).

### VIII. «АНОМАЛЬНЫЕ» КРИВЫЕ ПЛАВЛЕНИЯ

Существуют вещества, объем которых при плавлении уменьшается. Примером тому являются вода, висмут, галлий и ряд других элементов и соединений (см. также табл. I). Наклон кривых плавления этих веществ, как это следует из уравнения Клаузиуса — Клапейрона (1), является

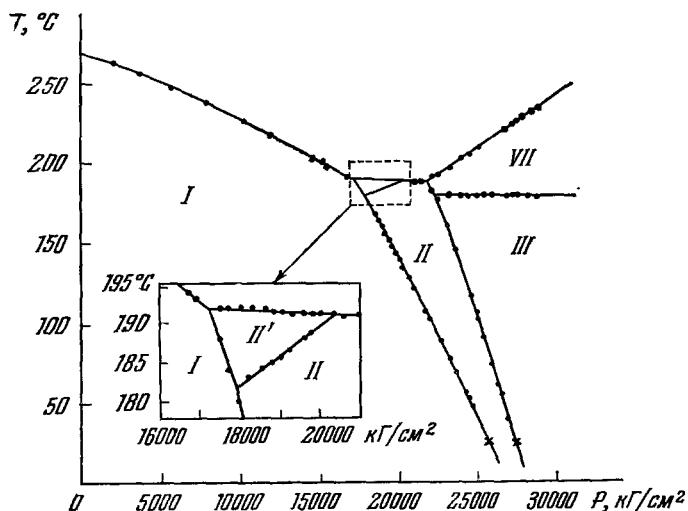


Рис. 16. Фазовая диаграмма висмута <sup>71</sup>.

отрицательным. На рис. 16—18 приведены примеры фазовых диаграмм веществ с отрицательным наклоном кривой плавления. Как показали эксперименты <sup>25</sup>, сжимаемость жидкой фазы таких веществ по-прежнему превышает сжимаемость существующего твердого тела. Поэтому абсолютная величина скачка объема при плавлении увеличивается при повышении давления. Следствием этого является прогрессирующее увеличение абсолютной величины наклона  $dT/dP$  кривой плавления. Это хорошо заметно на рис. 16, где приведена фазовая диаграмма висмута. Таким образом, «аномальные», так же как и возрастающие, кривые плавления вогнуты по отношению к оси давления. Однако в рассматриваемом случае это означает все более быстрое понижение температуры плавления с давлением. На этом основании П. Бриджмен <sup>25</sup> считал, что «аномальные» кривые плавления являются индикатором приближающейся неустойчивости кристаллической фазы. Заключение П. Бриджмена подтверждается уже отмеченными ранее наблюдениями, говорящими о том, что вещества с «аномальными» кривыми плавления рано или поздно перестраиваются

в более плотные фазы, кривые плавления которых характеризуются положительным наклоном.

Материала, содержащегося в табл. I и II, достаточно, чтобы заключить, что «аномальные» вещества имеют, как правило, ажурные кристаллические структуры с низкими координационными числами, устойчивость которых определяется жесткими направленными связями. Поэтому имеется принципиальная возможность сформировать из частиц данного размера более плотную упорядоченную или неупорядоченную структуру. Собственно говоря, последняя возможность реализуется при плавлении «аномальных» веществ, и, как мы уже отмечали ранее, структура распавшись этих веществ (см. табл. II) характеризуется большими, чем у твердых тел, координационными числами и, следовательно, более компактным

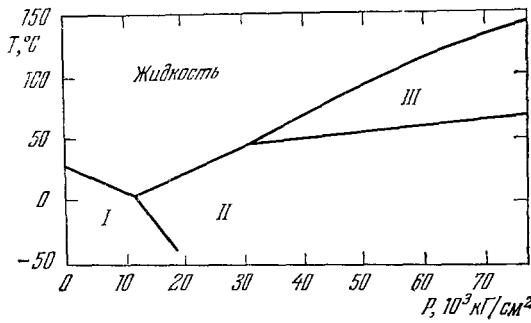


Рис. 17. Фазовая диаграмма галлия <sup>72</sup>.

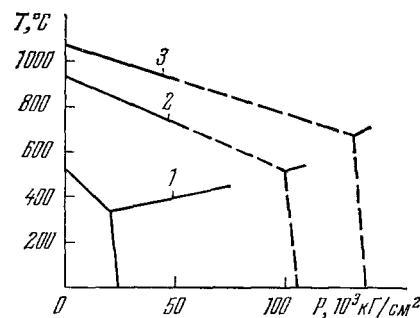


Рис. 18. Фазовая диаграмма InSb (1), InAs (2) и InP (3) <sup>73</sup>.

расположением частиц. Результатом этого является и соответствующее поведение термодинамических свойств: уменьшение объема при плавлении и аномально высокое значение энтропии плавления (см. табл. I). Следует подчеркнуть, что уравнения Симона (5) и Линдемана (16) не выполняются для веществ с «аномальными» кривыми плавления.

Необходимо также отметить, что наличие неплотноупакованной структуры не является достаточным признаком для «аномального» поведения. В качестве примера сошлемся на плавление  $\text{In}_2\text{Te}_3$ . Кристаллическая структура этого вещества представляет собой дефектную структуру типа сфалерита  $\text{ZnS}$ , содержащую 1/3 вакансий в катионной подрешетке. Тем не менее при плавлении  $\text{In}_2\text{Te}_3$  объем увеличивается <sup>74</sup> и кривая плавления должна иметь положительный наклон.

Перейдем теперь к рассмотрению упомянутых ранее кривых плавления с температурными максимумами. Этот вопрос представляет особый интерес в связи с гипотезой Г. Таммана, но, как мы могли убедиться, эта гипотеза не имеет никаких реальных оснований и, очевидно, существование максимумов необходимо объяснить, не входя в противоречие с общими выводами, сделанными в предыдущих разделах.

В 1959 г. Ф. Банди <sup>75</sup>, исследуя кривую плавления рубидия, обнаружил, что при давлении  $>40\ 000 \text{ кГ/см}^2$  первоначально положительный наклон кривой плавления стал отрицательным. Удивление Банди было столь велико, что на графике, изображающем кривую плавления рубидия, он поставил знак вопроса. Сейчас после исследований, проведенных Г. Кеннеди с сотрудниками <sup>76, 77</sup>, мы можем сказать, что знак вопроса на графике Ф. Банди был вполне уместен. Как оказалось, результаты Ф. Банди ошибочны, но все же, как показано в <sup>76, 77</sup>, кривая плавления рубидия имеет максимум, хотя и при гораздо более высоких давлениях.

Однако в 1959 г. работа Ф. Банди вполне определенно сыграла стимулирующую роль. В 1962 г. практически одновременно были открыты максимумы на кривых плавления цезия и теллура<sup>78, 79</sup>. Далее последовала целая серия работ, извещавших о максимумах на кривых плавления бария<sup>80</sup>, европия<sup>81</sup>, сурьмы<sup>82</sup>, серы<sup>83</sup>, селена<sup>84</sup>, теллуридов сурьмы, висмута и свинца<sup>85, 86</sup>, нитрата и нитрита калия<sup>87, 88</sup>, хлорноватокислого натрия<sup>89</sup>, хромата лития<sup>90</sup>. На рис. 19, 20 и 21 изображены примеры фазовых диаграмм веществ с максимумами на кривых плавления.

Результаты процитированных выше работ показывают, что максимумы на кривых плавления представляют собой достаточно распространенное явление, свойственное широкому кругу веществ. Снова, как и в предыдущем случае, мы можем констатировать, что одной из самых характерных черт фазовых диаграмм с максимумами на кривых плавления является наличие фазового перехода, так что после максимума обязательно следует тройная точка: кристалл I — кристалл II — жидкость (см. рис. 19—21), и затем кривая плавления вновь приобретает положительный наклон.

Каковы же физические причины, определяющие существование максимума?

Из уравнения Клаузуса — Клапейрона (1) следует, что в точке максимума  $\Delta V = 0$ . Непосредственные измерения скачка объема вдоль кривой плавления, проведенные для нитрата калия<sup>94</sup> и цезия<sup>95</sup>, подтверждают это заключение (рис. 22 и 23). С другой стороны, мы уже убедились, что в нормальном случае, т. е. при непрерывно возрастающих кривых плавления,  $\Delta V$  не обнаруживает стремления к нулю. Поэтому мы вынуждены предполагать, что появление максимумов связано с объемными аномалиями, могущими иметь место в жидкости или в твердом теле. Однако чтобы не вступить в противоречие с термодинамикой, можно сделать только следующее заключение: температурные максимумы на кривой плавления возникают как следствие аномального уменьшения объема жидкости вдоль кривой плавления.

Для пояснения этого утверждения полезно рассмотреть фазовую диаграмму церия (рис. 24), которая, кроме того, представляет и самостоятельный интерес. Как показали многочисленные исследования<sup>96—99</sup>, фазовый переход в твердом церии, обнаруженный П. Бриджменом<sup>25</sup>

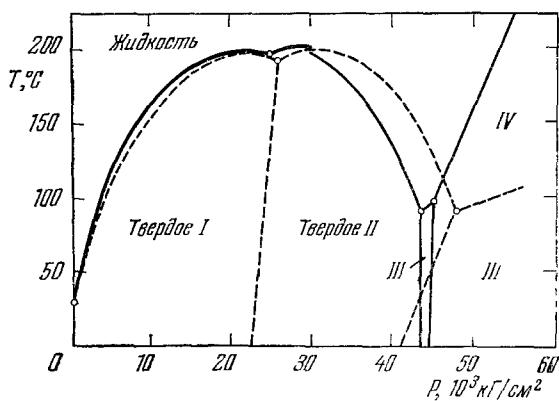


Рис. 19. Фазовая диаграмма цезия.

— 78, — 91, — 92.

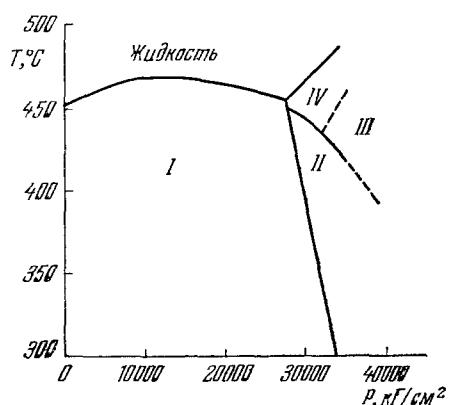


Рис. 20. Фазовая диаграмма теллура<sup>93</sup>.

при высоких давлениях, по-видимому, связан с электронным переходом и сопровождается только уменьшением параметра ячейки первоначальной гранецентрированной кубической структуры. При перемещении вдоль

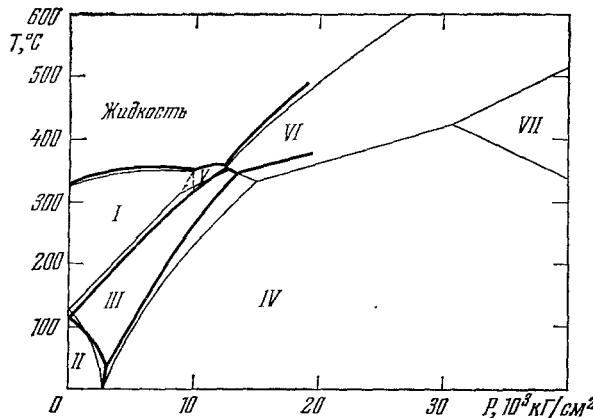


Рис. 21. Фазовая диаграмма нитрата калия.

по данным <sup>87</sup>, — по неопубликованным данным  
С. М. Стишова, Н. А. Тихомировой и Е. Ю. Тонкова.

кривой равновесия между  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазами наблюдается уменьшение скачка объема и энтропии и, по всей вероятности, при давлениях и температурах выше  $18\ 000 \text{ kG/cm}^2$  и  $300^\circ\text{C}$  всякая прерывность объема и энтропии исчезает. Таким образом, экспериментальная ситуация говорит о существовании критической точки на кривой равновесия  $\gamma\text{-Ce} - \alpha\text{-Ce}$ , причем, поскольку симметрия  $\gamma$ - и  $\alpha$ -фаз одинакова, эта критическая точка должна относиться к первому из рассмотренных ранее типов. Можно думать, что здесь, так же как и в случае критической точки на кривой кипения, следует ожидать аномалий сжимаемости и других свойств, простирающихся далеко за критическую точку. Обратив теперь внимание на кривую плавления церия, видим, что она имеет минимум, причем продолжение кривой равновесия фазового перехода пересекает кривую плавления церия как раз в области минимума. Таким образом, в данном случае связь между аномалией на кривой плавления и аномальным поведением одной из фаз, сосуществующих вдоль кривой плавления, очевидна.

Не менее очевидно, что аналогичный процесс, но происходящий в жидкости, привел бы к максимуму на кривой плавления. Полезные сведения можно почерпнуть из рассмотрения рис. 1 и табл. I и II. Можно убедиться, что при плавлении «нормальных» веществ структура жидкости в определенном смысле близка к структуре соответствующего твердого

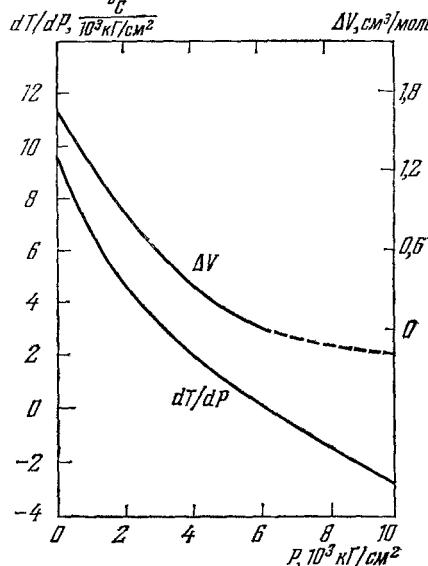


Рис. 22. Зависимость скачка молярного объема при плавлении и наклона кривой плавления от давления для  $\text{KNO}_3$ <sup>94</sup>.

тела, по крайней мере в отношении межатомных расстояний и до некоторой степени координационных чисел. Собственно говоря, этот факт лежит в основе квазикристаллических моделей жидкости. Но у веществ с отрицательным наклоном кривой плавления такое соответствие нарушается и структура жидкости обладает резко отличными характеристиками.

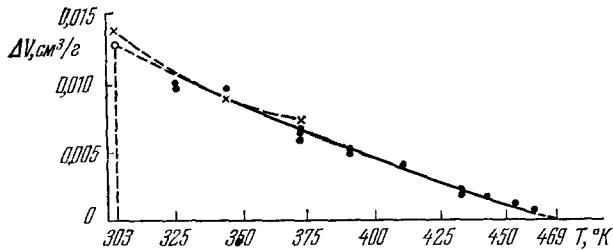
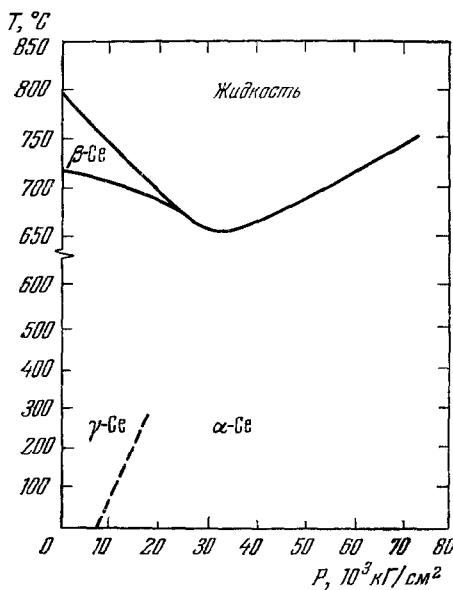


Рис. 23. Скачок удельного объема при плавлении цезия как функция температуры <sup>95</sup>.

Поскольку кривая плавления с максимумом содержит как восходящую ( $dT/dP > 0$ ), так и нисходящую ( $dT/dP < 0$ ) ветви, все сказанное позволяет предположить, что в области максимума происходит изменение структуры жидкости, результатом чего является дополнительное сжатие жидкой фазы, приводящее в свою очередь к инверсии знака  $\Delta V$ .



Фазовая диаграмма цезия (см. рис. 19) является удобным объектом для доказательства высказанного предположения. При атмосферном давлении и нормальной температуре цезий имеет объемноцентрированную кубическую структуру. Изучая сжимаемость цезия, П. Бриджмен <sup>100</sup> обнаружил два фазовых перехода при 23 000 и 45 000 кГ/см<sup>2</sup>, сопровождающихся уменьшением объема на 1,5 и 11 % соответственно. Дж. Бардин <sup>101</sup> предположил, что фазовый переход в цезии при 23 000 кГ/см<sup>2</sup> связан с перестройкой последнего в гранецентрированную структуру. Что же касается перехода при 45 000 кГ/см<sup>2</sup>, то Э. Ферми высказал гипотезу, что здесь происходит переход электрона из состояния  $6s$  в состояние  $5d$ , что и вызывает соответствующее объемное изменение. Гипотеза Ферми нашла подтверждение. Впоследствии оба предположения получили экспериментальные доказательства.

Рис. 24. Фазовая диаграмма цезия <sup>99</sup>.

В работе <sup>103</sup> с помощью рентгеноструктурного анализа было обнаружено, что действительно при 23 000 кГ/см<sup>2</sup> объемноцентрированная решетка цезия перестраивается в гранецентрированную, а при 45 000 кГ/см<sup>2</sup> гранецентрированная ячейка структуры цезия скачком уменьшает свой параметр, демонстрируя внезапное уменьшение атомных размеров. В этой

же работе была обнаружена еще одна фаза цезия, структуру которой пока не удалось расшифровать.

Переходя вновь к вопросу о максимумах, отметим, что кривая плавления Cs-II (см. рис. 19) представляет собой уникальное явление в том смысле, что, за исключением узкой области, она имеет отрицательный наклон. Следовательно, при плавлении объем Cs-II уменьшается. Но, как мы знаем, Cs-II уже имеет наиболее плотную упаковку из всех возможных, и поэтому ожидать, что жидкость может образовать более компактную структуру при тех же атомных размерах, нельзя. Таким образом, мы вынуждены считать, что в жидком цезии происходит электронный переход, аналогичный переходу в твердом теле. Подобную ситуацию можно ожидать и в других веществах, имеющих максимумы на кривых плавления. Естественно, мы не имеем в виду, что превращения в различных жидкостях будут иметь электронный характер. Это — весьма редкое явление при умеренных давлениях. В сложных по структуре жидкостях имеется достаточно много возможностей для проявления избыточной сжимаемости и для конечного результата безразлично, произошло ли дополнительное объемное уменьшение за счет электронного перехода или за счет изменения характера упаковки. Например, в случае теллура цепочечная структура твердого тела в некоторой степени наследуется жидкостью<sup>104</sup>. В жидком теллуре, так же как и в твердом, каждый атом имеет двух ближайших соседей на расстоянии  $\sim 2,9 \text{ \AA}$ . Очевидно, что жидкий теллур может по крайней мере трансформироваться в чисто координационную жидкость с соответствующим объемным эффектом.

Весьма интересным представляется вопрос о размерах  $P - T$ -областей, в которых происходят превращения в различных жидкостях. Более конкретно этот вопрос можно сформулировать следующим образом: существует ли механизм дополнительного сжатия во всей области существования данной жидкости, так что вся ее кривая сжатия может быть названа аномальной, или этот механизм проявляет себя только в отдельных участках, локализованных в узких областях давлений и температур? Эта проблема исследовалась в применении к жидкому цезию и жидкому теллуре<sup>91, 92, 105</sup>. Как оказалось, эти два вещества ведут себя совершенно различным образом. В жидком теллуре<sup>105</sup> при измерении электрического сопротивления обнаружены аномальные участки, разделяющие область существования теллура на отдельные поля с различной энергией активации проводимости, причем участки аномалий весьма узки и занимают не более 1000—1500  $\text{k}\Gamma/\text{см}^2$  по давлению и около 15° по температуре. В жидком цезии<sup>91, 92</sup> не удалось выделить какие-либо сингулярности, свидетельствующие о локализованном превращении. Используя некоторые косвенные данные, авторы работы<sup>92</sup> заключили, что превращение в жидком цезии занимает весьма широкий интервал давлений, простираясь от 10 000 до  $\sim 25 000 \text{ k}\Gamma/\text{см}^2$ . Кажется, что определяющим здесь является характер сил взаимодействия, и если в жидком теллуре, все еще обладающем жесткими ковалентными связями, превращения напоминают в какой-то степени фазовые переходы, то в веществах, подобных цезию, превращения могут «размазываться» на значительную область давлений. Недавно Э. Рапопорт<sup>106</sup> попытался описать «цеziевый» тип превращений на основе двухжидкостной модели, используя теорию регулярных растворов.

В заключение кажется важным отметить, что, по всей вероятности, температурные максимумы на кривых плавления являются частным выражением своеобразных процессов в жидкости, связанных с перегруппировкой слагающих ее частиц. Исходя из факта близкого соответствия структур жидкостей и соответствующих твердых тел, можно думать, что эти

превращения в жидкости в какой-то степени являются отражением фазовых переходов в твердых телах.

В общем случае нельзя ожидать полного совпадения координат соответствующих превращений в жидкости и в твердом теле. Следовательно, трансформация в жидкости может происходить как при более низких, так и при более высоких давлениях, чем переход в твердой фазе. При этом превращение в жидкости вызывает быстрое уменьшение наклона кривой плавления, однако, как нетрудно догадаться, появление максимума возможно только тогда, когда превращение в жидкости опережает превращение в твердой фазе.

Институт кристаллографии  
АН СССР

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. R. Ubbelohde, *Melting and Crystal Structure*, Clarendon Press, Oxford, 1965.
2. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Избранные труды, т. 3, М., Изд-во АН СССР, 1959.
3. Т. Хилл, Статистическая механика, М., ИЛ, 1960.
4. И. З. Фишер, Статистическая теория жидкостей, М., Физматгиз, 1961.
5. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, «Наука», 1964.
6. K. F. Herzfeld, M. Goerregt - Maure, *Phys. Rev.* **46**, 995 (1934).
7. С. Э. Хайкин, Н. П. Бене, ДАН СССР **23**, 31 (1939).
8. M. Käss, M. Magun, *Zs. Kristallogr.* **116**, 354 (1961).
9. И. Я. Померанчук, ЖЭТФ **20**, 919 (1950).
10. J. L. Baum, D. F. Breweger, J. G. Daunt, D. O. Edwards, *Phys. Rev. Lett.* **3**, 127 (1959).
11. A. Schneiders, G. Heymer, *The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds*, H. M. Stationery Office, London, 1959.
12. D. R. Stull, G. C. Spike, *Thermodynamics Properties of the Elements*, Amer. Chem. Soc., Washington, 1956.
13. K. Clusius, K. Weigand, *Zs. Phys. Chem.* **46**, 1 (1940).
14. Б. Ф. Ормопт, Структуры неорганических веществ, М., Гостехиздат., 1950.
15. Г. Б. Бокий, Введение в кристаллохимию, М., Изд. МГУ, 1954.
16. R. F. Kruh, *Chem. Rev.* **62**, 319 (1962).
17. J. R. Wilson, *Metallurgical Rev.* **10**, 381 (1965).
18. C. N. J. Wagner, в сб. *Liquids Structure, Properties, Solid interactions*, Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1965.
19. Г. М. Бартенев, ЖФХ **23**, 1357 (1949).
20. B. J. Alder, G. Jura, *J. Chem. Phys.* **20**, 1941 (1952).
21. L. Ebert, *Osterr. Chemiker LTG* **55**, 1 (1954).
22. К. Футикаwa, *Nature* **188** (№ 4750), 71 (1960).
23. Л. Д. Ландау, ЖЭТФ **7**, 19, 627 (1937).
24. J. E. Lennard-Jones, A. F. Devonshire, *Proc. Roy. Soc. A* **170**, 464 (1939).
25. П. В. Риджмен, Новейшие работы в области высоких давлений, М., ОНТИ, 1948.
26. П. В. Риджмен, Физика высоких давлений, М., ИЛ, 1935.
27. Г. Тамман, Руководство по гетерогенным равновесиям, Л., ОНТИ, 1935.
28. Сб., «Современная техника сверхвысоких давлений», М., «Мир», 1964.
29. P. H. Lohr, W. G. Eversole, *J. Chem. Eng. Data* **7**, 42 (1962).
30. G. C. Kennedy, R. C. Newton, *Solids under Pressure*, ed. W. Paul and D. M. Warschauer, McGraw-Hill Book Company, 1963.
31. N. R. Mitra, D. L. Decker, H. B. Van Fleet, *Phys. Rev.* **161**, 613 (1967).
32. В. Д. Урлин, ЖЭТФ **49**, 485 (1965).
33. F. P. Bundy, H. M. Strong, *Solid State Phys.* **13**, 81 (1962).
34. S. E. Babbar, *Rev. Mod. Phys.* **35**, 400 (1963).
35. W. Klement, Jr., A. Jayaraman, *Progress in Solid State Chemistry*, v. 3, Pergamon Press, 1966.
36. В. С. Богданов, ЖФХ **60**, 2779 (1966).
37. E. R. Grilly, R. L. Mields, *Ann. Phys.* **8**, 1 (1959).
38. С. Б. Кормер, М. В. Синицын, Г. А. Кирilloв, В. Д. Урлин, ЖЭТФ **48**, 1033 (1965).

39. M. Ross, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **16**, 1077 (1966).
40. N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, J. Chem. Phys. **21**, 1087 (1953).
41. M. van Thiel, B. J. Alder, J. Chem. Phys. **44**, 1056 (1966).
42. F. E. Simon, G. Glatzger, Z. anorg. u. allgem. Chem. **178**, 309 (1929).
43. A. B. Воронель, ЖТФ **28**, 2630 (1958).
44. М. К. Жоховский, Труды институтов комитета стандартов, мер и измерительных приборов СССР, вып. 75 (135), М., Изд. стандартов, 1964.
45. F. E. Simon, L. Farkas, Mem. Vol. Research Council of Israel Spec. Pub. № 1 (1952).
46. D. W. J. Langer, J. Phys. Chem. Solids **21**, 122 (1961).
47. F. E. Simon, M. Ruhemann, W. A. M. Edwards, Z. phys. Chem. **6**, 62 (1929).
48. R. L. Mills, E. R. Grilly, Phys. Rev. **99**, 480 (1955).
49. R. D. Goodwin, Cryogenics **2**, 325 (1962).
50. Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертиц, Р. Берд, Молекулярная теория газов и жидкостей, М., ИЛ, 1961.
51. A. Meischels, C. Prins, Physica **28**, 101 (1962).
52. F. A. Lindemann, Phys. Z. **11**, 609 (1910).
53. Дж. Робертс, Теплота и термодинамика, М.—Л., Гостехиздат, 1950.
54. L. Salter, Phil. Mag. **45**, 369 (1954).
55. J. J. Gilvarry, Phys. Rev. **102**, 325 (1956).
56. N. F. Mott, H. Jones, The Theory of the Properties of Metals and Alloys, New York, 1958.
57. J. S. Dugdale, Physics of High Pressures and the Condensed Phase, Amsterdam, 1965.
58. Д. Пайне, Элементарные возбуждения в твердых телах, М., «Мир», 1965.
59. J. J. Gilvarry, Phys. Rev. **102**, 308 (1956).
60. C. Domb, J. S. Dugdale, в сб. Progr. Low Temperature Phys. ed. C. J. Gor ter, vol. 2, 1957.
61. J. S. Dugdale, J. P. Frank, Phil. Trans. Roy. Soc. London **A257**, 1 (1964).
62. C. Domb, Nuovo Cimento **9**, ser. 10, 9 (1958).
63. J. G. Kirkwood, E. K. Maun, B. J. Alder, J. Chem. Phys. **18**, 1040 (1950).
64. И. З. Фишер, УФН **51** (4), 71 (1953).
65. W. W. Wood, J. D. Jacobsen, J. Chem. Phys. **27**, 1207 (1957).
66. B. J. Alder, T. E. Wainwright, J. Chem. Phys. **33**, 1439 (1960).
67. B. J. Alder, T. E. Wainwright, Phys. Rev. **127**, 359 (1962).
68. B. J. Alder, W. J. Hoover, T. E. Wainwright, Phys. Rev. Lett. **11**, 241 (1963).
69. J. S. Rowlinson, Mol. Phys. **8**, 107 (1964).
70. E. A. Kraut, G. C. Kennedy, Phys. Rev. Lett. **16**, 608 (1966).
71. Н. А. Тихомирова, Е. Ю. Тонков, С. М. Стишов, Письма ЖЭТФ **3**, 96 (1966).
72. A. Jayaraman, W. Klement, Jr., R. C. Newton, G. C. Kennedy, Phys. Chem. Solids **24**, 7 (1963).
73. A. Jayaraman, W. Klement, Jr., G. C. Kennedy, Phys. Rev. **130**, 540 (1963).
74. В. М. Глазов, С. Н. Чижевская, Н. Н. Глаголова, Жидкие полупроводники, М., «Наука», 1967.
75. T. P. Bunday, Phys. Rev. **115**, 274 (1959).
76. R. C. Newton, A. Jayaraman, G. C. Kennedy, J. Geophys. Res. **67**, 2559 (1962).
77. H. D. Luedeman, G. C. Kennedy, The Melting Curve of Lithium, Sodium, potassium and Rubidium to 80 kb, 1967 (Preprint).
78. G. C. Kennedy, A. Jayaraman, R. C. Newton, Phys. Rev. **126**, 1363 (1962).
79. Н. А. Тихомирова, С. М. Стишов, ЖЭТФ **43**, 2321 (1962).
80. A. Jayaraman, W. Klement, G. C. Kennedy, Phys. Rev. Lett. **10**, 387 (1963).
81. A. Jayaraman, Phys. Rev. **A135**, 1056 (1964).
82. С. М. Стишов, Н. А. Тихомирова, ЖЭТФ **48**, 1215 (1965).
83. И. Е. Пауков, Е. Ю. Тонков, Д. С. Миринский, ДАН СССР **164**, 588 (1965).
84. И. Е. Пауков, Е. Ю. Тонков, Д. С. Миринский, ЖФХ **41**, 1857 (1967).
85. С. М. Стишов, Н. А. Тихомирова, Письма ЖЭТФ **20** (1965).
86. D. L. Ball, в сб. «Liquids, Structure, Properties, Solid Interactions», Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1965.
87. E. Rapoport, G. C. Kennedy, J. Phys. Chem. Solids **26**, 1995 (1965).

- 88 E Rapoport, J Chem Phys **45**, 2721 (1966).  
 89 L Rapoport, J Chem Phys **46**, 3279 (1967)  
 90 C W F Pistorius, J Phys Chem Solids **28**, 1811 (1967)  
 91 A Jayaraman, R C Newton, J M McDonough, Phys Rev **159**, 527 (1967).  
 92 С М Стишов, И Н Макаренко, ЖЭТФ **54**, 708 (1968).  
 93 С М Стишов, Н А Тихомирова, ЖЭТФ **49**, 618 (1965)  
 94 S E Webb, Jr., P E Chaney, B B Owens, J. Chem Phys **41**, 2240 (1964)  
 95 В С Богданов Письма ЖЭТФ **3**, 44 (1966)  
 96 Е Г Понятовский, ДАН СССР **120**, 1021 (1958).  
 97 R T Beescroft, C A Swenson, J Phys Chem **15**, 234 (1960)  
 98 B L Davis and L H Adams, J Phys Chem Solids **25**, 379 (1964)  
 99 A Jayaraman, Phys Rev **A137**, 179 (1965)  
 100 P W Bridgman, Phys Rev **60**, 351 (1944).  
 101 J Bardeen, J Chem Phys **6**, 372 (1938)  
 102 R Sternheimer, Phys Rev **78**, 235 (1950)  
 103 H T Hall, L Merrill, J D Barrett, Science **146**, 1297 (1964)  
 104 R Buschert, J G Geib, K Lark-Horovitz, Phys Rev **98**, 1157 (1957).  
 105 С М Стишов, ЖЭТФ **52**, 1196 (1967)  
 106. E Rapoport, J Chem. Phys **46**, 2891 (1967)
-